ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

141. BAND, 4. HEFT

MIT 10 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung vom 2. bis 17. April 1929 eingegangene Arbeiten:

Josef Maria Eder, Magnesiumlicht als Normallichtquelle für photographische Sensitometrie und seine Beziehung zum internationalen Sonnenlichtstandard.

K. Bennewitz und *N. Andreewa*, Untersuchungen im kritischen Gebiet. III. Energiemessungen mittelst Joule-Effektes. (Mit 6 Figuren im Text.)

Boris Nekrassow, Über die Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe.

S. Kilpi, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol. Zur Wirkung der Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Paul Hirsch und *Rudolf Schlags*, Die Bestimmung des Laugebindevermögens der wichtigsten Zuckerarten. (Mit 1 Figur im Text.)

H. Bechhold und *Robert Schnurmann*, Die Ermittlung der Porenweite keramischer Filter durch die Systeme Luft|Flüssigkeit und Flüssigkeit|Flüssigkeit. (Mit 6 Figuren im Text.)

N. Schlesinger und *W. Kubasowa*, Über die Aussalzung von Äthylacetat.

H. Zocher und *V. Birstein*, Beiträge zur Kenntnis der Mesophasen (Zwischenaggregatzustände). I. Über das Wesen der Mesophasen.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Die elektrische Ladung des Silberjodids in gesättigten Silberjodidlösungen[1]).

Von

E. Lange und P. W. Crane.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 29.)

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Da *Ag*-Ionen von festem *AgJ* leichter an das Vakuum abgegeben werden als die stärker deformierbaren *J*-Ionen, wird auf Grund energetischer Betrachtungen vermutet, dass auch für die Grenzfläche *AgJ*-Kristall | *AgJ*-Lösung trotz hinzutretender Dehydratationseffekte eine ähnliche bevorzugte Haftfestigkeit der *J*-Ionen besteht.

Für die Phasengrenzen zwischen Silbermetall, *AgJ*-Kristall und *AgJ*-Lösung werden die elektrischen Gleichgewichtspotentiale und die damit zusammenhängenden partiellen molaren freien Energien der Ionen in diesen Phasen schematisch zusammengestellt.

In einem gewissen Zusammenhang damit wird das ζ-Potential des *AgJ* in seiner reinen gesättigten Lösung und bei geringem Überschuss von *KJ* und $AgNO_3$ bestimmt. Sehr häufig (80mal) ausgewaschenes *AgJ* erweist sich, weitgehend unabhängig davon, ob es bei Überschuss von $AgNO_3$ oder *KJ* gefällt ist, in reiner *AgJ*-Lösung als negativ geladen; sein $\zeta_{AgJ} = -4 \pm 1$ Millivolt; im Vergleich damit ist $\zeta_{AgBr} \sim -1{\cdot}5$ Millivolt, auch ζ_{AgCl} ist negativ. Der Nullpunkt von ζ_{AgJ} liegt bei etwa $4 \cdot 10^{-6}$ norm. Ag^+, also auf der Silberseite, wo die Konzentration c_{Ag} rund 10^5mal grösser als c_J ist.

Auf Grund der Messergebnisse finden eine Reihe von kolloidchemischen Tatsachen ihre zwanglose Erklärung.

A. Energetische Betrachtungen über die Grenzflächen AgJ_{fest} | Vakuum und AgJ_{fest} | *AgJ*-Lösung.

Unter den eine immer grössere Bedeutung erlangenden Grenzflächenerscheinungen[2]) sind diejenigen, die sich an der Grenzfläche fest | Vakuum abspielen, in theoretischer Hinsicht zweifellos einfacher

[1]) Nach einem am 21. Juni 1928 vor der Münchener Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag. Ein kurzer Hinweis auf die Resultate, die im wesentlichen schon Ende 1927 vorlagen, ist enthalten bei K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, Z. Elektrochem. **33**, 550. 1927; ferner bei E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Chem. **129**, 119. 1927. Die Veröffentlichung verzögerte sich aus äusseren Gründen. Einige inzwischen erschienene Arbeiten anderer Autoren sind im Text mit erwähnt worden. [2]) Vgl. hierzu z. B. die zusammenfassende Darstellung von E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.

als die an der Grenze fest | flüssig, weil hier die zusätzlichen, vom flüssigen Medium ausgehenden Anziehungskräfte in der Theorie mit berücksichtigt werden müssen. Dieser Fall tritt z. B. bei jedem System eines mit seiner gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpers auf. Im folgenden möge einmal die Anlagerung eines freien gasförmigen *Ag*- oder *J*-Ions an festem *AgJ* mit dem entsprechenden Übergang aus einer gesättigten wässerigen *AgJ*-Lösung zum festen *AgJ*-Bodenkörper energetisch verglichen werden. Gewiss wird der Elementarprozess einer Adsorption eines Ions aus dem Vakuum auch von der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit des *AgJ*, d. h. von der Anzahl und räumlichen Anordnung der übrigen Gitterionen in der Nähe der Anlagerungsstelle abhängen. Man kann aber eine mittlere Adsorptionsenergie E definieren, die den durchschnittlichen Unterschied zwischen der Energie eines Ions in der Oberfläche und im Vakuum darstellt. Als eine solche, diesen E-Werten entsprechende Anlagerung eines Ions darf man nicht die an einer ebenen Kristallfläche ansehen, sondern sie tritt auf, um ein neuerdings von W. Kossel[1]) gegebenes Bild zu gebrauchen, etwa bei kettenförmiger Aneinanderreihung von Ionen entlang der Seite einer sich verbreiternden einmolekularen Ionenschicht, die sich auf einer ebenen, unendlich gross gedachten Kristalloberfläche bildet. Falls die freien Ionen keine individuellen Unterschiede zeigen und die Gitterbestandteile als starre Punktladungen aufgefasst werden können (dieser Fall sei im folgenden stets als „symmetrisch" bezeichnet), ist kein Unterschied zwischen den beiden Anlagerungsenergien E_J und E_{Ag} zu erwarten[2]). Nun wissen wir nach G. C. Schmidt[3]), dass von festem *AgJ* leichter *Ag*-Ionen als *J*-Ionen an das Vakuum abgegeben werden. Diese experimentell feststehende Unsymmetrie könnte auf Grund der Annahme starrer Ionen nicht erklärt werden[2]), steht aber überdies in gutem Einklang mit den Tubandtschen Überführungsversuchen[4]). Sie lässt sich aber auf Grund der Untersuchungen von K. Fajans und Mitarbeitern[5]) über die Deformierbarkeit der Ionen erklären. Nach diesen Arbeiten ist das edelgasähnliche, grosse *J*-Ion als stärker deformierbar (Molrefraktion 19) als das nicht edelgasähnliche *Ag*-Ion (Molrefraktion 4) anzusehen; und so tritt bei der Anlagerung eines *J*-Ions am

---

[1]) W. Kossel, Göttinger Nachrichten 1927, S. 135. [2]) Vgl. hierzu K. F. Herzfeld, Z. physikal. Chem. **105**, 329. 1923. [3]) G. C. Schmidt, Z. Elektrochem. **30**, 440. 1924. [4]) Z. Elektrochem. **31**, 84. 1925. [5]) K. Fajans und Mitarbeiter, Zusammenfassung in Z. Kristallogr. **61**, 18. 1925. **66**, 321. 1928.

AgJ-Gitter infolge der stärkeren Deformation eine stärkere, zusätzliche Anziehungskraft auf als beim *Ag*-Ion: E_J ist grösser als E_{Ag} (im folgenden als „unsymmetrischer" Fall bezeichnet). Die Vorstellung von der grösseren Deformierbarkeit des *J*-Ions hat sich in vieler Hinsicht als fruchtbar erwiesen; dass auch bei der Adsorption von Ionen am festen Salz solche Deformationseffekte[1]) auftreten, ist von K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis[2]) durch Messung der Lichtabsorption sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Unabhängig davon, ob nun die mittleren Adsorptionsenergien E_J oder E_{Ag} gleich oder ungleich sind, muss doch ihre Summe gleich der Gitterenergie U_{AgJ} sein, falls man das Wachsen eines Kristalls als fortgesetztes Adsorbiertwerden von Kationen und Anionen auffasst[3]):

$$E_{Ag} + E_J = U_{AgJ}. \tag{1}$$

Für den symmetrischen Fall folgt daraus:

$$E_{\mathrm{Kat}} = E_{\mathrm{An}} = E = {}^1/_2\, U, \tag{2}$$

d. h. die Anlagerungsenergie E eines Ions bewegt sich, wenigstens im symmetrischen Falle, in der beachtlichen Grössenordnung der halben Gitterenergie, beträgt also rund 50 bis 100 kcal. Im unsymmetrischen Falle kann man über Einzelwerte von E vielleicht auf Grund der Diskussionen von A. Smekal[4]) eine Aussage treffen, die zur selben Grössenordnung führt. Dabei können wohl ganz erhebliche Unterschiede in den Ablösearbeiten zwischen dem fester haftenden und dem leichter ablösbaren Ion vorkommen.

Für die Adsorption eines *Ag*- oder *J*-Ions am *AgJ*-Bodenkörper aus einer reinen gesättigten *AgJ*-Lösung lassen sich ganz analog mittlere Adsorptionsenergien A_{Ag} und A_J definieren. Diese Durchschnittswerte beziehen sich wiederum auf Anlagerungsstellen am Bodenkörper, die sinngemäss dem oben erwähnten Kosselschen Bilde entsprechen. Zu einer Übersicht über die in A enthaltenen Dehydratationseffekte gelangt man am besten, wenn man zunächst von der gemeinsamen Adsorption eines *Ag*-Ions und eines *J*-Ions ausgeht. Insgesamt ist dabei die (erste) Lösungsenergie[5]) L_0 aufzuwenden, wobei von einer Konzentrationsabhängigkeit zunächst abgesehen werden möge:

$$A_{Ag} + A_J = -L_0. \tag{3}$$

[1]) A. Reis, Z. Physik **44**, 353. 1927. [2]) K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, Z. Elektrochem. **33**, 548. 1927. [3]) W. Kossel, loc. cit. [4]) A. Smekal, Z. Elektrochem. **34**, 476. 1928. [5]) Bezieht sich die Formel auf Gesamtenergien, so muss für L_0 die erste Lösungswärme, bei höheren Konzentrationen die differentiale Lösungswärme Λ_c eingesetzt werden.

Unter Benutzung der von K. Fajans[2]) aufgestellten Beziehung zwischen Lösungsenergie L_0, Gitterenergie U und den Hydratationsenergien W_{Ag} und W_J: $L_0 = -U_{AgJ} + W_{Ag} + W_J$, sowie mittels (1) erhält man dann:

$$A_{Ag} + A_J = -L_0 = U_{AgJ} - W_{Ag} - W_J = E_{Ag} + E_J - W_{Ag} - W_J. \quad (4)$$

Über die Einzelwerte A lässt sich am einfachsten etwas für den symmetrischen Fall aussagen. Letztere Bedingung verlangt hier, dass ausser individuellen Unterschieden zwischen den Ionen auch etwaige Unsymmetrien im Dipol der Wassermoleküle vernachlässigt werden können[3]). Dann ist einmal $W_{\mathrm{Kat}} = W_{\mathrm{An}} = W$ zu setzen und damit ergibt sich aus (2) und (3):

$$A_{\mathrm{Kat}} = A_{\mathrm{An}} = {}^1/_2\, U - W = E - W = -{}^1/_2\, L_0. \quad (5)$$

Diese Beziehung besagt vor allem, dass die Energieabgabe beim Übergang eines Ions aus der Lösung zum Bodenkörper, wenigstens im symmetrischen Falle, wesentlich kleiner als die entsprechende, an der Grenze fest | Vakuum ist und sich nur in der Grössenordnung der halben Lösungswärme (5 bis 10 kcal) bewegt. Der Grund dafür liegt darin, dass zu der zu gewinnenden Anlagerungsarbeit E noch ein ähnlich grosser, für die Dehydratation des Ions aufzuwendender Betrag W hinzukommt.

Um zu einer Aussage über die Einzelwerte von A im unsymmetrischen Falle zu gelangen, denke man sich z. B. die Anlagerung eines Ag-Ions, bei der insgesamt A_{Ag} frei wird, wie folgt zerlegt: Zunächst wird das anzulagernde Ion unter Aufwand von W_{Ag} dehydratisiert. Dann möge die Oberfläche des Kristalls, wenigstens im Bereich der Anlagerungsstelle (im Sinne des Kosselschen Bildes), vollkommen von der benetzenden Wasserhülle[4]) befreit werden. Nun erfolge die Anlagerung des freien Ions an die freie Oberfläche unter Abgabe von E_{Ag}, und schliesslich werde die durch das Hinzukommen eines Ag-Ions etwas veränderte Oberfläche des Kristalls wieder benetzt. Der zu gewinnende ($\pm$)-Unterschied in der gesamten Benetzungsenergie vor und nach der Anlagerung des Ag-Ions werde als ΔB_{Ag}, bzw. beim J-Ion als ΔB_J definiert, und damit ergibt sich:

$$A_{Ag} = -W_{Ag} + E_{Ag} + \Delta B_{Ag} \quad (6)$$

bzw.

$$A_J = -W_J + E_J + \Delta B_J. \quad (7)$$

[2]) K. Fajans, Vrhdlg. D. Physikal. Ges. **21**, 539. 1919. [3]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Naturwiss. **9**, 734. 1921. [4]) Vgl. hierzu K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Chem. **97**, 482. 1921.

Zunächst erkennt man durch Vergleich der Summe von (6) und (7) mit (4), dass

$$\Delta B_{Ag} + \Delta B_J = 0, \quad \text{also} \quad \Delta B_{Ag} = - \Delta B_J \tag{8}$$

ist; d. h. auch im unsymmetrischen Falle ist die gesamte Benetzungsenergie der Kristalloberfläche nach Anlagerung eines *Ag*- und eines *J*-Ions trotz vorübergehender Veränderung wieder auf demselben Wert angelangt. Für den symmetrischen Fall folgt aus (5), (6) und (7), dass

$$\Delta B_{\text{Kat}} = \Delta B_{\text{An}} = 0 \tag{9}$$

ist, d. h. unter dieser Voraussetzung wird die gesamte Benetzungsenergie des Kristalls auch durch die Anlagerung bloss eines Kations oder bloss eines Anions nicht verändert. Für unsymmetrische Ionen erhält man durch Subtraktion von (7) — (6):

$$\left.\begin{aligned} A_J - A_{Ag} &= (E_J - E_{Ag}) - (W_J - W_{Ag}) + \Delta B_J - \Delta B_{Ag} \\ &= (E_J - E_{Ag}) + (W_{Ag} - W_J) + 2\,\Delta B_J. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Das bedeutet folgendes: Von dem für das System AgJ | Vakuum gültigen, durch stärkere Deformierbarkeit des *J*-Ions erklärbaren Unterschied der Anlagerungsenergien $(E_J - E_{Ag})$ unterscheidet sich die Differenz $(A_J - A_{Ag})$ der Energien bei der Anlagerung der Ionen aus der Lösung nicht nur durch Unterschiede in den Hydratationsenergien $(W_{Ag} - W_J)$, sondern auch durch den doppelten Betrag des Unterschieds ΔB_J in der Benetzungswärme vor und nach der Anlagerung eines *J*-Ions. Die Differenz $(E_J - E_{Ag})$ ist nach dem vorausgehenden sehr wahrscheinlich positiv, der Grössenordnung nach dürfte sie sich auf mehrere Zehn kcal belaufen, wenn man berücksichtigt, dass die jeweils leichter ablösbaren Ionen nach SMEKAL[1]) Ablösearbeiten von rund 30 kcal besitzen, die Durchschnittswerte aber nach (2) rund 50 bis 100 kcal betragen. Wenn also $(E_J - E_{Ag})$ allein für $(A_J - A_{Ag})$ massgebend wäre, so wäre auch in reiner AgJ-Lösung eine stark bevorzugte *J*-Ionenadsorption zu erwarten. Nimmt man den Einfluss des Unterschieds der Hydratationswärmen [$W_{Ag} \sim 110$, $W_J \sim 60$ kcal[2])] hinzu, wonach $(W_{Ag} - W_J) \sim 50$ kcal ist, so sieht man, dass dadurch die Adsorptionsfähigkeit nur noch mehr zugunsten des *J*-Ions verschoben werden müsste. Da aber die durchschnittlichen

---

[1]) A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **34**, 476. 1928. [2]) K. FAJANS, Naturwiss. **9**, 733. 1921. E. LANGE, Fortschr. d. Chem., Physik u. physikal. Chem. **19**, Heft 6. S. 16. 1928.

Absolutbeträge von A[1]) wesentlich kleiner sind als die von E[2]), so wäre es immerhin auffallend, dass die Abstufung in den A-Werten noch grösser sein solle als die in den E-Werten.

Einen Ausweg kann man daher nur in einem kompensierenden negativen Einfluss des Gliedes $2\,\Delta B_J$ erblicken. Die ΔB-Werte können einmal durch lokale Unterschiede in der Bindungsfestigkeit der Wasserdipole an den Ionen der AgJ-Kristalloberfläche hervorgerufen sein. Es ist aus elektrostatischen Gründen anzunehmen, dass die Unterschiede in den Hydratationsenergien gleichwertiger freier Ionen durch die unterschiedliche Bindungsfestigkeit lediglich der unmittelbar am Ion anliegenden Wasserdipole bedingt sind. In Analogie dazu ist es daher wahrscheinlich, dass eine eventuell stärkere Benetzungsenergie eines in der Oberfläche sitzenden Ag-Ions gegenüber der eines J-Ions zum Teil durch eine stärkere Haftfestigkeit der unmittelbar anliegenden Wasserdipole bedingt ist. Die Anlagerung eines J-Ions am Kristall, die mit einer teilweisen Verdrängung des Wassers von den stärker hydratisierten Ag-Ionen der Anlagerungsstelle verbunden ist, wird somit einen negativen Wert von ΔB_J zur Folge haben, dessen Grösse sich allerdings nur roh schätzen lässt. Ist ein Unterschied in den Benetzungsenergien der Oberflächenionen nur auf die unmittelbar benachbarten Wasserdipole beschränkt, so kann man auf verschiedenen Wegen, am besten an Hand des schon mehrfach erwähnten Kosselschen Bildes, verständlich machen, dass ΔB_J nicht sehr verschieden von $\frac{1}{2}(W_J - W_{Ag})$ ist. Dann würde $(A_J - A_{Ag})$ immerhin noch von derselben, nicht sehr wahrscheinlichen Grösse wie $(E_J - E_{Ag})$ für die Grenzfläche fest | Vakuum sein.

Ein negativer Betrag von $2\,\Delta B_J$ könnte aber auch noch dadurch hervorgerufen sein, dass sich über die eben erwähnten Einflüsse der adsorbierten Ionen auf die benetzenden Wasserdipole eine umgekehrte Einwirkung der letzteren auf die Ionen bemerkbar macht. Die einseitige Deformation, die die in der Oberfläche fest | Vakuum sitzenden Ionen durch die darunterliegenden Gitterionen erfahren, wird infolge der wechselseitigen Bindungskräfte zwischen den Oberflächenionen und den auf der anderen Seite angrenzenden Wasserdipolen zum Teil aufgehoben werden, genau so, wie die Deformationseffekte in einem binären Salzmolekül grösser sind als im Kristallgitter. Formal, aber wohl kaum exakt, könnte man diese Verminderung im vorliegenden

[1]) Nach Formel (5). [2]) Nach Formel (2).

Fall durch den Faktor $\frac{1}{D}$ unter Benutzung der Dielektrizitätskonstante auszudrücken versuchen. Qualitativ würde jedenfalls auf diese Weise für das J-Ion, dessen grössere Deformierbarkeit einen grösseren Unterschied $E_J > E_{Ag}$ zu erklären vermag, bei der Wiederbenetzung der Oberfläche infolge der teilweisen Aufhebung dieser Deformation ein weiterer negativer Einfluss auf $2 \Delta B_J$ hinzukommen. Eine vollständige Kompensation von $(E_J - E_{Ag})$ und $W_{Ag} - W_J)$ durch $2 \Delta B_J$ ist aber theoretisch nicht zu erwarten, wie z. B. auch aus den von FAJANS, FROMHERZ und KARAGUNIS beobachteten Deformationseffekten der an einer benetzten Oberfläche sitzenden Anlagerungsionen hervorgeht[1]).

Angesichts dieser nur qualitativen Erklärungsmöglichkeiten eines negativen Einflusses von $2 \Delta B_J$, die übrigens die Gültigkeit der Beziehungen (6) bis (10) nicht berühren, da die Definition von ΔB_J alle denkbaren Effekte einschliesst, mag die Aussage genügen, dass das höchstwahrscheinlich negative Glied $2 \Delta B_J$ einen verkleinernden Einfluss auf die übrige rechte Seite der Gleichung (10) und damit auf $(A_J - A_{Ag})$ ausübt. Ebenso wahrscheinlich dürfte es sein, dass $2 \Delta B_J$ nicht so stark negativ ist, dass es beide positive Glieder $(E_J - E_{Ag})$ und $(W_{Ag} - W_J)$ überkompensieren und ein negatives $(A_J - A_{Ag})$ hervorrufen könnte. Man kann also vermuten, dass im Äquivalenzpunkt der reinen AgJ-Lösung $(a_{Ag} \sim c_{Ag} = a_J \sim c_J)$ eine bevorzugte Adsorption von J-Ionen stattfindet, was sich praktisch als eine negative Ladung des AgJ gegenüber dieser Lösung auswirken müsste[2]).

B. Der elektrische Potentialsprung an den Grenzflächen *Ag*-Metall | *AgJ*-Lösung und *AgJ*-Kristall | *AgJ*-Lösung.

Sämtliche im vorausgehenden behandelten Energiebeziehungen lassen sich sinngemäss sowohl für Gesamtenergien, als auch, bei entsprechender Berücksichtigung der Konzentrationseinflüsse, für die freien Energien aufstellen; letztere sind für Richtung und Stärke etwa sich abspielender Adsorptionsvorgänge massgebend. Die freien Energien und die damit zusammenhängenden elektrischen Potentialsprünge zwischen festem AgJ, Ag-Metall und gesättigter AgJ-Lösung seien in nachstehendem Schema[3]) zusammengestellt (Fig. 1). Im oberen Teil sind die vier Phasen eines Elements Ag-Metall | Ag-fest | gesättigte

---

[1]) Siehe Fußnote 2 S. 227. [2]) Vgl. auch K. FAJANS und K. v. BECKERATH, loc. cit., S. 500. [3]) Vgl. hierzu z. B. R. LUTHER, Z. physikal. Chem. 19, 529. 1896.

AgJ-Lösung | Ag-Metall graphisch dargestellt. Die an AgJ gesättigte Lösung kann bei einem Überschuss von $AgNO_3$ oder KJ variable Aktivitäten a_{Ag} oder a_J der Ag- bzw. J-Ionen aufweisen. Zweckmässig denke man sich zunächst die einzelnen Phasen voneinander getrennt und in elektrisch neutralem Zustand[1]). Auf solche neutrale Phasen beziehen sich die hinter I_1 angegebenen partiellen molaren freien Energien $\mathfrak{F}$, d. h. die thermodynamischen Potentiale der Ag- und J-Ionen. Das thermodynamische Potential der Ionen in der wässerigen Phase ist konzentrationsabhängig, ausserdem hängt es antibat mit der Hydratationsstärke der Ionen zusammen. Für die thermodynamischen Potentiale $\mathfrak{F}_m^+$, $\mathfrak{F}_f^+$ und $\mathfrak{F}_f^-$ in den festen reinen Phasen Ag-Metall und AgJ-Kristall besteht, zumal sich im Innern keine Überschussladungen anhäufen können, keine Konzentrationsabhängigkeit. Sie hängen mit den betreffenden Ablöseenergien der Ionen (bzw. Elektronen) beim Übergang ins Vakuum zusammen. Hinter I_2 ist die Richtung angegeben, in der sich die Ionen infolge der nach dem Normalpotential des Ag und dem Ergebnis des vorigen Abschnitts dem Vorzeichen nach geschätzten, wahrscheinlich zu gewinnenden $+$-Differenzen — $\Delta\mathfrak{F}$ (I_3) bewegen würden, wenn ihnen Gelegenheit zum Übergang zwischen je zwei neutralen Phasen gegeben wird. In Zeile II_4 ist der jeweilige Gleichgewichtspotentialsprung Δe zwischen den Phasen angegeben, der sich nach der Berührung infolge der Ionenübergänge durch überschüssige, in ihren Oberflächen sich anreichernde Ionen einstellt. Δe stellt sich von selbst so ein, dass bei einem weiteren Übergang von Ionen der Energiegewinn (I_3) — $\Delta\mathfrak{F}$ gerade durch den jeweiligen zusätzlichen, elektrostatisch bedingten Energieaufwand (II_5) $\Delta e \cdot \boldsymbol{F}$ aufgehoben wird. Im Innern der Phasen ist natürlich kein Potentialgefälle vorhanden. Die Gleichgewichtspotentialsprünge Δe stellen somit ein eventuell experimentell zugängliches Mass für die entsprechenden freien Übergangsenergien —$\Delta\mathfrak{F}$ der Ionen zwischen den neutralen Phasen dar.

---

[1]) Unter elektrisch neutral möge hier die Gleichzahl der positiven und negativen Ladungen im Innern und an der Oberfläche der einzelnen, zunächst getrennt voneinander gedachten Phasen verstanden werden. Allerdings könnten die Phasen trotz dieser Gleichheit ein geringes Potential besitzen, wenn sich an ihrer Oberfläche senkrecht zu ihr und parallel zueinander Dipole in Form von Wassermolekülen oder undissoziierten Salzmolekülen anreichern. Auf solche als Kugelkondensator auffassbare Dipolanreicherungen wird in einer späteren, gemeinsam mit O. Koenig ausgeführten Arbeit näher eingegangen werden.

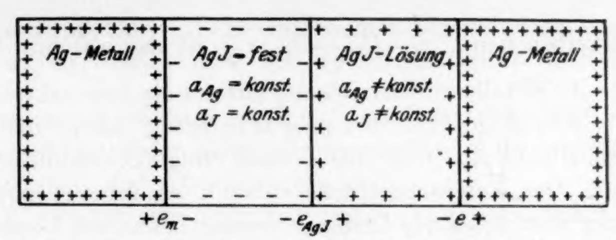


Fig. 1. Schematische Zusammenstellung der Potentialsprünge[1]).

I. Vor Berührung der einzelnen, elektrisch neutralen Phasen:

Thermodynamische Potentiale:	Ag-Metall	AgJ-fest	AgJ-Lösung	Ag-Metall
Ag-Ion	$\mathfrak{F}_m^+$	$\mathfrak{F}_f^+$	$\mathfrak{F}_a^+ = \mathfrak{F}_1^+ + RT\ln a_{Ag}$	$\mathfrak{F}_m^+$
J-Ion		$\mathfrak{F}_f^-$	$\mathfrak{F}_a^- = \mathfrak{F}_1^- + RT\ln a_J$	
Elektronen	$\mathfrak{F}_m^\ominus$	$\mathfrak{F}_f^\ominus$		$\mathfrak{F}_m^\ominus$

	Ag-Metall / AgJ-fest	AgJ-fest / AgJ-Lösung	AgJ-Lösung / Ag-Metall
Wahrscheinliche Übergangstendenzen (bei $\Delta e = 0$)	$Ag^+ \leftarrow$; $\ominus \rightarrow$	$Ag^+ \rightarrow$; $J^- \leftarrow$	$Ag^+ \rightarrow$
Dabei Energiegewinn (bei $\Delta e = 0$) $-\Delta\mathfrak{F} =$	$(\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_m)$	$\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_1^+ - RT\ln a_{Ag}$	$\mathfrak{F}_1^+ + RT\ln a_{Ag} - \mathfrak{F}_m^+$
bzw. =	$\mathfrak{F}_m^\ominus - \mathfrak{F}_f^\ominus$	$\mathfrak{F}_1^- + RT\ln a_J - \mathfrak{F}_f^-$	

II. Nach Berührung und Gleichgewichtseinstellung:

	Ag-Metall / AgJ-fest	AgJ-fest / AgJ-Lösung	AgJ-Lösung / Ag-Metall
Gleichgewichtspotentialdifferenzen Δe zwischen den Phasen	$+e_m-$	$-e_{AgJ}+$	$-e+$
Zusätzlicher elektr. Übergangsenergieaufwand $\Delta e \cdot \boldsymbol{F}\ (= +\Delta\mathfrak{F})$	$e_m \cdot \boldsymbol{F}$	$e_{AgJ} \cdot \boldsymbol{F}$	$e \cdot \boldsymbol{F}$

Für das ganze geschlossene Element lässt sich die thermodynamische Forderung [2]) ableiten:

$$e \qquad = e_m \qquad - e_{AgJ} = e_1 + \frac{RT}{\boldsymbol{F}}\ln a_{Ag} \tag{11}$$

die man auch in der Form:

$$\overbrace{\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_m^+ + RT\ln a_{Ag}} = \overbrace{(\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_m^+)} - \overbrace{(\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_1^+) + RT\ln a_{Ag}}$$

[1]) „Die + und — Zeichen in Fig. 1 sollen rein formal lediglich das gleiche Potential in jeder Phase, nicht Vorzeichen und Anzahl von angesammelten Ladungsträgern zum Ausdruck bringen, zumal deren Dichte von der an den verschiedenen Grenzflächen verschiedenen Kapazität abhängt."

[2]) F. HABER, Ann. Phys. (4) 26, 946. 1908.

schreiben kann. $e_1 = (\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_m^+) \cdot \frac{1}{F}$ ist das absolute Normalpotential des Ag-Metalls in einer Lösung mit der Ag-Ionenaktivität $a_{Ag} = 1$.

Aus obigem Schema mögen in bezug auf die hier interessierende Grenzfläche AgJ-fest | AgJ-Lösung einige Beziehungen abgeleitet werden. Der durchschnittliche Gewinn an freier Energie beim Übergang von 1 Mol Ag-Ionen aus einer neutralen Lösung mit der Ag-Ionenaktivität a_{Ag} an den neutralen festen AgJ-Bodenkörper wird durch $\mathfrak{F}_1^+ + RT \ln a_{Ag} - \mathfrak{F}_f^+ = - e_{AgJ} \cdot F$ angegeben. Auch bei variablen Zusätzen von KJ oder $AgNO_3$ erhält man stets

$$\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_1^+ - RT \ln a_{Ag} = e_{AgJ} \cdot F = \mathfrak{F}_1^- + RT \ln a_J - \mathfrak{F}_f$$

hieraus folgt:

$$RT \ln a_{Ag} \cdot a_J = - [(\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_f^+) + (\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^-)] \tag{12}$$

d. h. das konstante Aktivitätsprodukt $A.P. = a_{Ag} \cdot a_J$ ist um so kleiner, je grösser der rechts in [ ] stehende Gewinn an freier Energie ist, der beim Übergang von 1 Mol AgJ aus einer neutralen Lösung von den (praktisch nicht gleichzeitig erreichbaren) Aktivitäten $a_{Ag} = a_J = 1$ zum neutralen AgJ-Bodenkörper auftreten würde.

Für eine reine, gesättigte AgJ-Lösung, in der $a_{Ag} = a_J = \sqrt{A.P.}$ ist, erhält man

$$(\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^-) - (\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_f^+) = 2\, e_{AgJ} \cdot F; \tag{13}$$

das bedeutet: Der Unterschied, um den die zu gewinnende freie Energie $(\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^-)$ bei der Anlagerung eines J-Ions am neutralen Bodenkörper grösser ist als die entsprechende Energie $(\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_f^+)$ für das Ag-Ion, jedesmal ausgehend von einer Lösung mit $a_J = 1$ bzw. $a_{Ag} = 1$, ist massgebend für die negative Aufladung e_{AgJ} des AgJ in seiner reinen gesättigten Lösung. Er entspricht der im vorigen Abschnitt behandelten, sich auf dieselben Vorgänge beziehenden Grösse $(A_J - A_{Ag})$ und weist einen positiven Wert auf. Auf eine Aufteilung dieses Wertes in Einzelenergien, wie es bei den Anlagerungsenergien A vorgenommen wurde [Formel (10), Hydratations- und Dehydratationseffekte berücksichtigend], möge hier nicht eingegangen werden.

Die Ladung e_{AgJ} des festen AgJ gegen seine gesättigte Lösung kann bei geeigneter Ag-Ionenaktivität auch gleich Null sein. Dann muss gelten:

$$\mathfrak{F}_f^+ - \mathfrak{F}_1^+ - RT \ln a_{Ag} = e_{AgJ} \cdot F = 0$$

und

$$\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^- + RT \ln a_J = e_{AgJ} \cdot F = 0.$$

Daraus folgt: $a_{Ag} = a_J \cdot e^{\frac{\Delta \mathfrak{F}}{RT}}$, wobei hier

$$\Delta \mathfrak{F} = (\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^-) - (\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_f^+) \tag{14}$$

ist. Die Voraussetzung für $e_{AgJ} = 0$ besteht also bei natürlich konstantem A.P. $= a_{Ag} \cdot a_J$ darin, dass die Ag-Ionenaktivität um den Faktor $e^{\frac{\Delta \mathfrak{F}}{RT}}$ grösser ist als die der J-Ionen a_J. Das Aktivitätsverhältnis $a_{Ag} : a_J$ ist um so mehr nach der Silberseite verschoben, je bevorzugter J-Ionen von neutralem AgJ adsorbiert werden.

Wenn es z. B. möglich wäre, den Nullwert von e_{AgJ} experimentell zu realisieren, könnte man nach dem vorhergehenden aus dem dann vorliegenden Verhältnis $a_{Ag} : a_J$ den Unterschied der Anlagerungsenergien $\Delta \mathfrak{F}$ berechnen. Aus den Absolutwerten der elektrischen Potentialsprünge Δe könnte man die freien Übergangsenergien der Ionen und bei Kenntnis auch der Temperaturkoeffizienten $\frac{d\Delta e}{dT}$ ausserdem die betreffenden Gesamtenergiewerte berechnen. Tatsächlich sind aber bis heute weder der Absolutbetrag von e, noch die Teilpotentialsprünge e_m und e_{AgJ} sicher bekannt, so dass eine experimentelle Prüfung der Frage, ob AgJ in einer reinen gesättigten Lösung negativ geladen ist, auf diesem Wege heute noch nicht möglich ist.

C. Das elektrokinetische Potential ζ an der Grenzfläche *AgJ*-fest | *AgJ*-Lösung.

Für eine grosse Reihe von Erscheinungen am AgJ in seiner gesättigten Lösung, vor allem für den Wanderungssinn von kolloidalem AgJ oder für das Eintreten der Flockung des Kolloids ist nicht die gesamte Potentialdifferenz e_{AgJ} an der Grenzfläche AgJ-Bodenkörper | AgJ-Lösung, sondern nur ein Teil davon, das sogenannte ζ-Potential, massgebend. Was die spezielle Natur und das schon häufig besprochene[1]), aber noch nicht vollkommen geklärte Verhältnis eines ζ-Potentials zu dem Δe an derselben Grenzfläche anbelangt, so wissen wir besonders nach O. STERN, auf dessen Arbeit[2]) hier verwiesen sei, dass $\Delta e \, (= \psi_0)$ in einen starren Anteil $(\psi_0 - \psi_1)$ im Sinne der HELMHOLTZschen Doppelschicht und einen infolge der Wärmebewegung diffusen Teil ψ_1 zerlegt gedacht werden kann. ψ_1 ist von STERN in erster Näherung gleich dem bei Wanderungserscheinungen massgebenden ζ-Potential gesetzt worden. Natürlich dürfte der Übergang zwischen $(\psi_0 - \psi_1)$ und ψ_1 nicht schroff sein, und auch die Gleichsetzung von ψ_1 und ζ ist von STERN selbst nur als einfachste Möglichkeit be-

---

[1]) Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 339 ff., daselbst weitere Literatur. [2]) Z. Elektrochem. **30**, 510. 1924.

zeichnet worden. Die maximal beobachteten ζ-Werte betragen rund 50 Millivolt[1]) und dürften wohl mit der dieser Grösse entsprechenden mittleren kinetischen Energie $\frac{3}{2} RT \sim 1000$ cal zusammenhängen[2]).

Im Zusammenhang mit den vorausgehenden energetischen und thermodynamischen Betrachtungen und auch aus verschiedenen anderen Gründen ist nun die Frage interessant, welches ζ-Potential ein schwer löslicher Niederschlag in seiner reinen gesättigten Lösung, also im Äquivalenzpunkt und in der Nähe desselben, besitzt. Im allgemeinen ist damit die andere Frage beantwortet, bei welcher Ionenkonzentration, d. h. wie weit vom Äquivalenzpunkt entfernt, ein salzartiger Bodenkörper den Nullwert des ζ-Potentials aufweist. Dieser Wert hat einmal praktische Bedeutung für die Lage des optimalen Flockungspunktes des betreffenden Kolloids. Ausserdem aber liegt der Gedanke nahe, ob der Nullwert von ζ nicht mit dem von Δe zusammenfällt. Und dies hätte besondere Bedeutung insofern, als die Realisierung von $\Delta e = 0$ ein umstrittenes Problem ist, während sich $\zeta = 0$ leicht bestimmen lässt[3]). Gewiss besagt die Flockungsmöglichkeit von Kolloiden durch Fremdionen, die das zugehörige elektrische Potential Δe nicht wesentlich beeinflussen, dass die beiden Nullwerte im allgemeinen nicht zusammenfallen, und aus der Formel (5) der STERNschen Arbeit:

$$K_0 (\psi_0 - \psi_1) = F \cdot Z \cdot \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} \cdot e^{\frac{\Phi_- - F \cdot \psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \cdot e^{\frac{\Phi_+ + F \cdot \psi_1}{RT}}} \right) + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi 18} \cdot c} \left(e^{\frac{F \cdot \psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F \cdot \psi_1}{2RT}} \right)$$

---

[1]) Z. B.: H. FREUNDLICH, loc. cit., S. 349.

[2]) Eine ähnliche Überlegung dürfte wohl auch anwendbar sein auf die mit steigender Temperatur kleiner werdende Hydrathülle eines Ions, deren natürlich diffuse Grenzfläche bei Wanderungserscheinungen sich dort einstellt, wo die Wärmeenergie der Wasserdipole gerade ausreicht, um die Anziehungs- und Richtungskräfte von seiten des zentralen Ions zu überwinden. Bei einem mehrfach geladenen Ion vom gleichen Durchmesser wird daher die Grenze vom Ionenzentrum weiter entfernt liegen. Auf Grund einer Diskussion der messbaren Ionenbeweglichkeiten ist schon G. v. HEVESY (Kolloid-Ztschr. **21**, 129. 1918) zu dem damit im Einklang stehenden Resultat gelangt, dass Ladung: Radius für alle hydratisierten Ionen (wie auch für viele Kolloide) annähernd eine Konstante ist.

[3]) Zur Kritik dieser erstmalig bei J. BILLITZER (Z. Elektrochem. 8, 638. 1902) enthaltenen Annahme siehe Literatur bei H. FREUNDLICH, loc. cit., S. 341. Ferner O. STERN, loc. cit., S. 514.

erkennt man, dass die Bedingung für $\psi_0 = \psi_1 = 0$ darin besteht, dass die Adsorptionspotentiale Φ[1]) für die betr. Ionen gleich sind. Die Gleichheit von Φ_J und Φ_{Ag} würde bedeuten, dass ein hydratisiertes Ag-Ion in der Nähe eines J-Ions der benetzten AgJ-Oberfläche mit derselben Intensität gebunden ist, wie ein hydratisiertes J-Ion in der Nachbarschaft eines Ag-Ions des Gitters. Zwar kann man verstehen, dass die unter Dehydratation erfolgende Anlagerung eines J-Ions am AgJ-Gitter wegen der grösseren Deformierbarkeit mehr Energie liefert als die eines Ag-Ions, dass $A_J > A_{Ag}$ ist. Bei Φ_J und Φ_{Ag} aber handelt es sich um die Bindungsfestigkeit von hydratisiert bleibenden, in der Wasserschicht vor der neutralen Gitteroberfläche befindlichen Ionen. Die Fernwirkung der in der AgJ-Oberfläche sitzenden Ionen z. B. auf solche hydratisierte Ionen nimmt aber mit steigender Entfernung von der Oberfläche wegen der benachbarten, entgegengesetzt geladenen Gitterionen sehr stark ab. Ausserdem wird diese anziehende Kraftwirkung auf diese Ionen durch die Hydrathülle wesentlich abgeschirmt, so dass der Unterschied zwischen Φ_J und Φ_{Ag}, der ebenfalls durch verschieden starke Deformierbarkeit bedingt sein könnte, nur ein kleiner Bruchteil dessen von $A_J - A_{Ag}$ sein dürfte, für unsere Überlegungen also in erster Annäherung vielleicht vernachlässigt werden kann.

Sehr viel komplizierter werden die Verhältnisse sofort, wenn mehr als zwei Ionenarten zu berücksichtigen sind, von denen nicht jede in die Kristalloberfläche eintreten kann. Bei den als Gegenbeweis anführbaren Experimenten handelt es sich aber meist um solche komplizierten Systeme, und es ist daher wohl noch nicht erwiesen, ob nicht doch an so einfachen Systemen, wie sie die Silberhalogenide in ihren reinen gesättigten Lösungen darstellen, die Nullwerte der beiden Potentiale wenigstens nahe beieinander liegen.

Erschwerend bei der Beurteilung dieser Fragen spricht die Unsicherheit in vielen bisherigen Messresultaten mit. Messungen von ζ-Potentialen am selben Stoff in reinstem Wasser haben häufig sogar zu variablem Vorzeichen geführt. Die Werte sind stark von Verunreinigungen abhängig. Auch die Vorgeschichte eines Niederschlags, d. h. ob seine Fällung bei Überschuss seines Kations oder seines Anions erfolgte, ist häufig trotz guten Auswaschens von Einfluss auf Grösse und Vorzeichen von ζ gewesen. Überdies sind die meisten Messungen,

[1]) O. Stern, loc. cit., S. 514.

offenbar gerade wegen der Schwierigkeiten von ζ-Bestimmungen in reinem Wasser bei mehr oder weniger grossem Überschuss einer bestimmten Ionenart ausgeführt worden.

Über das einfache System Silberhalogenid | Wasser liegen nicht viele Versuche zur Bestimmung von ζ vor. Z. B. hat R. Labes[1]) am *AgCl* einige Messungen vorgenommen und eine negative Ladung dieses Salzes gefunden. Mit reinen Silberhalogeniden befassen sich auch einige Untersuchungen von J. N. Mukherjee und Mitarbeitern[2]). Dabei sind aber nicht die ζ-Potentiale selbst, sondern nur relative Zahlen bestimmt worden, und, von Messungen in reinen *AgJ*-Lösungen abgesehen, die negative Ladung des *AgJ* ergaben, sind die angewandten Konzentrationen der überschüssigen Silber- und Halogenidsalze vor allem im Verhältnis zur Sättigungskonzentration der reinen *AgJ*-Lösung verhältnismässig gross, so dass gerade in dem interessanten Gebiet nahe dem Äquivalenzpunkt bis zum Beginn der vorliegenden Untersuchung noch an keinem derartigen, einfachen System genügende Klarheit über den ζ-c-Verlauf erzielt worden war. Es erschien daher, auch ganz unabhängig von jeder Theorie, wünschenswert, die ζ-Potentiale eines Silberhalogenids — gewählt wurde das *AgJ* — hauptsächlich in seiner reinen gesättigten Lösung und in der Nähe des Äquivalenzpunktes mit möglichster Sorgfalt zu bestimmen. Am *AgBr* sind einige orientierende Versuche in seiner reinen gesättigten Lösung ausgeführt worden.

D. Präparate.

Als Ausgangsmaterialien dienten die reinsten, käuflich erhältlichen Chemikalien. Das analysenreine $AgNO_3$, das *KJ* und das *KBr* wurden vor dem Gebrauch noch einmal umkristallisiert. Das benutzte Wasser war mit einem Quarzkühler doppelt destilliert und wies eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} bei 25° auf. Für einige Versuche wurde Wasser verwendet, das durch Entlüften noch besonders intensiv von CO_2 frei gemacht war und bei 25° C eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} hatte. Die gebrauchten Glasgeräte bestanden aus Jenaer Glas und wurden vor ihrem Gebrauch jedesmal mindestens 1 Stunde lang ausgedämpft.

[1]) R. Labes, Z. physikal. Chem. **116**, 1. 1925. [2]) I. N. Mukherjee und P. Kundu, J. Ind. Chem. Soc. **3**, 335. 1926. **4**, 459. 1927. Auf diese Messungen und auf neuere, nach Abschluss dieser Arbeit bekannt gewordene Befunde von H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen wird später (S. 244) noch hingewiesen werden.

Die Fällungen des AgJ und $AgBr$ erfolgten, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, entweder bei einem gewissen Ag- oder Halogen-Ionenüberschuss. Die beiden etwa $^1/_6$ norm. Lösungen wurden bei rotem Licht gleichzeitig unter Rührung in das Fällungsgefäss zugegeben. Beim AgJ trat bei der Fällung in Silbernitratüberschuss leicht vollkommene Flockung ein, während bei J-Ionenüberschuss die grössere Stabilität des negativen Kolloids deutlich zutage trat. Um zwar möglichst gute Flockung, aber auch nicht zu grobkörnige Struktur zu erzielen, wurde das bei Jodionenüberschuss schwerer ausfallende Silberjodid bei einer die Flockung etwas begünstigenden höheren Temperatur gefällt, die Fällung bei $AgNO_3$-Überschuss erfolgte bei Zimmertemperatur.

Besonderer Wert wurde auf gutes Auswaschen der Niederschläge gelegt. Wie z. B. aus den Versuchen von R. Labes hervorgeht, hängt das ζ-Potential mancher Niederschläge sogar seinem Vorzeichen nach stark von der Art der bei der Fällung vorhandenen Überschussionen ab. Es wurde aber vermutet, dass diese Unterschiede bei intensivem Auswaschen immer kleiner werden und schliesslich verschwinden. Die Zahl der durchgeführten Auswaschungen der AgJ-Niederschläge betrug, wie es in Tabelle 1 verzeichnet ist, 25 bzw. 50 bzw. 80. Dabei wurde stets abwechselnd einmal mit heissem und viermal mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei sich das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Niederschlag etwa wie 20:1 verhielt.

Die zum Ausspülen verwendeten Lösungen wurden synthetisch bzw. durch Verdünnung hergestellt.

Alle Operationen wurden mindestens bei gelbem Dunkelkammerlicht ausgeführt.

E. Die verwendete Apparatur.

Die ζ-Potentiale wurden durch endosmotische Messungen an Hand der übergeführten Flüssigkeitsmengen bestimmt. Diese Methode ist gut auf ausgeflockte Niederschläge anwendbar. Sie wurde gewählt, da ja gerade das Gebiet des Flockungspunktes Interesse bot, also keine beständigen Kolloide vorlagen. Der verwendete Apparat ist nach dem Differentialprinzip gebaut, so dass er vielleicht als Differentialendosmometer bezeichnet werden kann. Die Einbringung des AgJ-Diaphragmas erfolgte in Anlehnung an die Angaben von R. Labes[1]) durch Zentrifugieren. Bei diesen Vorbereitungen, sowie auch während der Messungen wurde möglichst auf Reinhaltung des

[1]) R. Labes, Z. physikal. Chem. **116**, 1. 1925.

AgJ gesehen. Vor allen Dingen wurde angestrebt, dasselbe Diaphragma unter Belassung in der Apparatur durch Ausspülen mit anderen Lösungen umladen zu können. Weiterhin war es wesentlich, Störungen während der eigentlichen Messung, wie sie durch JOULEsche Wärme oder elektrolytische Zersetzungsprodukte auftreten könnten, nach Möglichkeit auszuschalten.

Einige Einzelheiten des Apparats mögen an Hand der Fig. 2 erläutert werden, in der die linke Hälfte, die der rechten spiegelbildlich entspricht, nur zum Teil gezeichnet ist. Bei *hh'* sind die Einsatzschliffe des U-Rohres, in dem sich unterhalb *ii'* das durch Zentrifugieren hergestellte *AgJ*-Diaphragma befindet. Die angeschmolzenen horizontalen Kapillarröhren *xx'* besitzen einen inneren Durchmesser von ungefähr 1·5 mm (mit Quecksilber ausgemessen). Auf ihrer 5 cm betragenden Länge sind sie in 0·2 mm eingeteilt, so dass man die Stellung des Flüssigkeitsmeniskus mit der Lupe auf 0·1 mm (= 0·176 mm³) gut ablesen kann. Die beiden Kupferelektroden sind von der im Raum $c - a - A$ (und $c' - a' - A'$) befindlichen gesättigten $CuSO_4$-Lösung umgeben; bei Stromdurchgang war also Gasentwicklung mit Sicherheit ausgeschlossen.

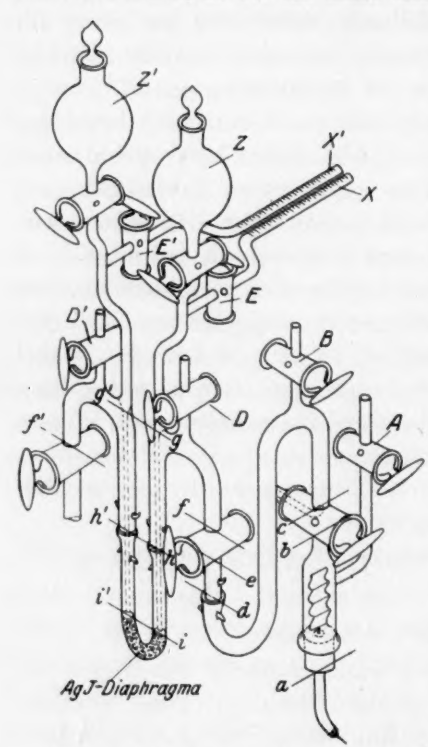


Fig. 2. Differentialendosmometer.

Vor dem Zusammensetzen der Apparatur wurden die beiden an das U-Rohr anschliessenden Teile *hd* bzw. *h'd'* gut ausgedämpft und die Hähne mit reinster Vaseline-Paraffinmischung gefettet. Dann wurde von einer der Vorratskugeln, z. B. von *Z'* aus, bei geeigneten Hahnstellungen die reine *AgJ*-Lösung in den Raum *f'—g'—h'—i'—i—h—g—f* eingefüllt und schliesslich durch Absaugen bei *x* eine gewisse Menge derselben Flüssigkeit durch das Diaphragma hindurchgesaugt. Von *B* bzw. *B'* aus wurden die beiden Räume *c—B—d—f* bzw.

c'—B'—d'—f' mit 5%iger Ammonnitratlösung gefüllt. Sämtliche Versuche wurden bei $20 \pm 1°$ ausgeführt.

Das angewandte Differentialprinzip gestattete, die endosmotischen Flüssigkeitsverschiebungen durch das Diaphragma hindurch nicht nur durch Stromumkehr in zwei aufeinander folgenden Messungen, sondern auch durch gleichzeitige Ablesung der entgegengesetzt gerichteten Verschiebungen in den beiden Kapillarrohren während eines einzigen Versuchs zu kontrollieren. Störungen durch Temperaturänderungen während der kurzen Versuchsdauer sind nicht beobachtet worden.

Die Spannung bei den Einzelversuchen war nach Möglichkeit so gewählt, dass die Verschiebungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in den Kapillaren etwa 1 bis 2 mm pro Sekunde betrug und der einzelne Versuch in rund 30 Sekunden durchgeführt werden konnte. Bei Verwendung von sehr verdünnten Lösungen, die eine sehr geringe Leitfähigkeit haben, vor allem also bei reinen AgJ-Lösungen ohne Zusatz von $AgNO_3$ oder KJ, war es wegen des langen Leitungsweges des Apparates nötig, die Spannung bis auf 8000 Volt zu steigern[1]). Bei Verwendung der konzentrierteren, bis zu 10^{-3} norm. Versuchslösungen genügte eine Spannung von rund 600 Volt.

Zur Ausspülung des Diaphragmas mit einer neuen Lösung wurde der Raum i—f bzw. i'—f' entleert, dann wurde mit Leitfähigkeitswasser nachgespült und schliesslich die neue Lösung von Z aus durch das eine konzentrische Rohr und das Diaphragma hindurchgesaugt, indem bei x' mit der Wasserstrahlpumpe entsprechender Unterdruck erzeugt wurde.

F. Messresultate.

Die Ergebnisse der Messungen, die stets Mittelwerte aus vier und bisweilen zehn Einzelablesungen darstellen, sind in Tabelle 1 und Fig. 3 zusammengestellt. Die ζ-Potentiale wurden nach der bekannten[2]) Helmholtzschen Formel $\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa m}{J \cdot D \cdot t}$ berechnet, in der m die durch das Diaphragma in t Sek. transportierte Flüssigkeitsmenge in Ku-

[1]) Die höheren Spannungen standen uns dank des Entgegenkommens des Physikalischen Instituts der Universität, des Elektrophysikalischen Laboratoriums der Technischen Hochschule und der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatslaboratoriums zur Verfügung. Wir gestatten uns, den Herren Prof. Dr. W. Schumann, Prof. Dr. W. Prandtl und Priv.-Doz. Dr. F. Kirchner auch hier bestens zu danken. [2]) Wied. Ann. Phys. 7, 337. 1879. H. Freundlich, loc. cit., S. 329.

bikzentimeter, I die Stromstärke, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, $D = 81$ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und $\eta = 0{\cdot}0102$ ihre Viscosität, alles in absolutem Masse ausgedrückt, bedeutet. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der verschiedenen, stets mit AgJ gesättigten Versuchslösungen wurde sofort nach den Versuchen (aus äusseren Gründen) bei 25° gemessen und auf die Versuchstemperatur umgerechnet. Wenn auch die HELMHOLTZsche Formel aus verschiedenen Gründen, besonders wegen der in Elektrolytlösungen konzentrationsabhängigen Dielektrizitätskonstante, keine exakten Werte für ζ ergeben dürfte, so wird man doch aus den gewonnenen Resultaten die richtige qualitative Abstufung und die richtige Grössenordnung entnehmen können und diese ζ-Werte mit anderen Messungen vergleichen können.

Tabelle 1. Gemessene ζ-Potentiale.

Nr.	Gefällt in dauerndem Überschuss an Ag^+ bzw. J^-; Endkonzentration desselben:	Zahl der Auswaschungen mit reinem Wasser	ζ-Potential in Millivolt (mit Angabe der Fehlergrenze der Mittelwerte)
A. AgJ, frisch gefällt, gemessen in reinen gesättigten AgJ-Lösungen			
A 1	$^1/_{60}$ norm. Ag^+	25 mal	$-0{\cdot}82 \pm 0{\cdot}06$
A 2	$^1/_{60}$ „ Ag^+	auf Jenaer Fritter-Filter	$-1{\cdot}6$
A 3	$^1/_{60}$ „ Ag^+	80 mal	$-2{\cdot}1$
A 4	$^1/_{120}$ „ Ag^+	25 „	$-1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}06$
A 5	$^1/_{120}$ „ Ag^+	auf Jenaer Fritter-Filter	$-1{\cdot}8$
A 6	$^1/_{120}$ „ Ag^+	50 mal	$-4{\cdot}1 \pm 0{\cdot}2$
A 7	$^1/_{120}$ „ Ag^+	80 „	$-3{\cdot}1$
A 8	$^1/_{120}$ „ Ag^+	80 „	$-3{\cdot}4$
A 9	$^1/_{120}$ „ Ag^+	80 „	$-3{\cdot}7$
A 10	$^1/_{60}$ „ J^-	25 „	$-13{\cdot}2 \pm 0{\cdot}8$
A 11	$^1/_{60}$ „ J^-	50 „	$-6{\cdot}4 \pm 0{\cdot}2$
A 12	$^1/_{120}$ „ J^-	50 „	$-7{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$
A 13	$^1/_{120}$ „ J^-	80 „	$-4{\cdot}7$
$AgBr$, frisch gefällt, gemessen in reinen gesättigten $AgBr$-Lösungen			
A 14	$^1/_{120}$ norm. Ag^+	50 mal	$-0{\cdot}52$
A 15	$^1/_{120}$ „ Br^-	50 „	$-2{\cdot}4$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Ausgegangen vom Diaphragma von Versuch Nr.	Art der (stets an AgJ gesättigten) Versuchslösung	ζ-Potential
B. AgJ-Diaphragma, gemessen in Salzlösungen			
B 1	A 1	H_2O mit 1 Atm. CO_2 gesättigt	− 8·8
B 2	A 4	10^{-6} norm. Ag^+	− 2·4 ± 0·1
B 3	B 2	10^{-5} „ Ag^+	+ 3·2 ± 0·1
B 4	B 3	10^{-4} „ Ag^+	+ 8·1 ± 0·2
B 5	B 4	10^{-3} „ Ag^+	+33 ± 1
B 6	A 12	10^{-4} „ Ag^+	+ 8·2 ± 0·3
B 7	ähnlich A 2	10^{-4} „ Ag^+	+ 7·7 ± 0·2
B 8	B 7	10^{-3} „ Ag^+	+34 ± 1
B 9	A 2	$2 \cdot 10^{-6}$ „ Ag^+	− 1·75 ± 0·1
B 10	A 11	$4 \cdot 10^{-6}$ „ Ag^+	− 1·1 ± 0·1
B 11	A 8	10^{-6} „ J^-	− 4·5 ± 0·1
B 12	B 11	10^{-5} „ J^-	− 5·3 ± 0·1
B 13	B 12	10^{-4} „ J^-	− 9·0 ± 0·3
B 14	B 13	10^{-3} „ J^-	−36 ± 1·5
B 15	A 9	10^{-6} „ J^-	− 4·1 ± 0·2
B 16	A 3	10^{-5} „ J^-	− 5·2 ± 0·1
B 17	B 5	10^{-4} „ J^-	− 9·8 ± 0·2
B 18	B 16	10^{-3} „ J^-	−37·5 ± 1

Im einzelnen ergibt sich aus den Versuchen, dass das als Silberkörper, d. h. aus überschüssiger $AgNO_3$-Lösung gefällte AgJ stets positiver ist als der J-Körper, vor allem, wenn man Messungen mit einer geringeren Anzahl von Waschungen miteinander vergleicht (z. B. Versuch Nr. A 1 und 10, 4 und 12). Diese Unterschiede werden aber mit steigender Anzahl der Auswaschungen immer kleiner und sind nach dem 80. Male auf 1 Millivolt herabgedrückt (Versuch Nr. A 7 bis 9, 13). Es ist wohl zu erwarten, dass durch noch häufigeres Auswaschen der Unterschied zwischen dem Silberkörper und dem Jodkörper vollkommen verschwinden würde.

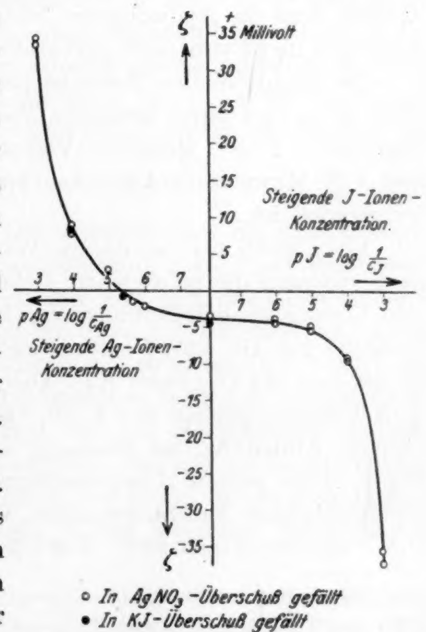


Fig. 3. Gemessene ζ-Potentiale des AgJ.

Das auf diese Weise von seiner Herstellungsart praktisch unabhängige Silberjodid dürfte in seiner reinen gesättigten Lösung ein negatives ζ-Potential von -4 ± 1 Millivolt besitzen (Versuch Nr. A 3, 7, 8, 9, 13).

In einer Lösung von ungefähr $4 \cdot 10^{-6}$ norm. $AgNO_3$ ist das ζ-Potential des AgJ gleich Null; bei höheren $AgNO_3$-Konzentrationen ist es positiver, bei geringeren stets negativer. Beim Übergang zu noch höheren Konzentrationen dürfte wohl kein beliebig weites Steigen oder Sinken mehr zu beobachten sein.

Der Versuch B1 bezieht sich auf die Prüfung der Frage, ob die beobachteten negativen ζ-Potentiale nicht etwa von einem Gehalt der AgJ-Lösungen an CO_2 herrühren. In einer mit CO_2 von 1 Atm. gesättigten AgJ-Lösung, die der verhältnismässig hohen Konzentration von 0·1 norm. CO_2 entspricht, ergab sich allerdings ein etwas negativeres ζ-Potential von -9 Millivolt. Das ζ-Potential in gesättigter AgJ-Lösung, die mit dem wesentlich geringeren CO_2-Gehalt der gewöhnlichen Atmosphäre im Gleichgewicht ist, war aber kaum verschieden von dem ζ-Wert, der bei Verwendung von praktisch CO_2-frei gemachter AgJ-Lösung gewonnen wurde. Daraus kann geschlossen werden, dass die beobachteten, stets negativen Werte in reinen AgJ-Lösungen nicht von noch vorhandenen CO_2-Resten herrühren.

Die orientierenden Versuche am $AgBr$ in seiner reinen gesättigten Lösung ergaben einen kleineren Wert als den beim AgJ. Er beträgt ungefähr $-1{\cdot}5 \pm 1$ Millivolt (Versuch Nr. A 14, 15). Nach R. Labes und J. N. Mukherjee kann man ergänzen, dass $AgCl$ ebenfalls negativ geladen ist.

Vergleich mit anderen Werten. Dem negativen Vorzeichen nach stimmen die gefundenen ζ-Potentiale des Silberjodids in reiner AgJ-Lösung mit den Befunden von Mukherjee und Kundu[1]) überein. Dasselbe gilt für ihre Versuchsergebnisse bei einem gewissen Überschuss von $AgNO_3$ bzw. KJ. Die geringste von ihnen angewandte $AgNO_3$-Konzentration war $5 \cdot 10^{-5}$ norm. und verursachte bereits eine positive Aufladung, im Einklang mit dem entsprechenden Wert in Fig. 3. Eine weitere Übereinstimmung ergibt sich mit den kürzlich veröffentlichten kataphoretischen Versuchen von H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen[2]). Vor allem stimmt deren Befund, dass der

[1]) I. N. Mukherjee und P. Kundu, J. Ind. Chem. Soc. **3**, 335. 1926. **4**, 459. 1927. [2]) H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Z. physikal. Chem. **139**, 59. 1928.

Wanderungssinn des AgJ in 5 und $8 \cdot 10^{-6}$ norm. $AgNO_3$-Lösungen weder positiv, noch negativ ist, mit der oben angegebenen Konzentration $4 \cdot 10^{-6}$ norm. Ag für $\zeta = 0$ gut überein.

G. Theoretische Diskussion der Resultate.

Das Resultat, dass das AgJ auch unter Beachtung der angegebenen Vorsichtsmassregeln gegen seine reine gesättigte Lösung deutlich negativ geladen ist, und die entsprechenden für $AgCl$ und $AgBr$ bestätigen die eingangs geschilderten theoretischen Erwartungen. Sie bedeuten, dass aus den reinen gesättigten Lösungen die Halogenionen stärker als die Ag-Ionen adsorbiert werden. Da die Halogenionen schon gegenüber dem Vakuum fester am AgJ als die Silberionen haften, so wird offenbar der Unterschied zwischen ihnen durch das Hinzukommen der Hydratationseinflüsse im Sinne der Gleichung (10) nicht qualitativ verändert. Die steigend negative Ladung vom $AgBr$ zum AgJ geht parallel mit der steigenden Deformierbarkeit der Halogenionen, und der wahrscheinlich dadurch bedingten steigenden Bevorzugung in der Adsorption gegenüber den Silberionen.

Eine strenge quantitative Auswertung ist heute wohl noch nicht möglich. Wenn man aber annimmt, dass die noch hydratisiert in der Doppelschicht bleibenden Ag- und J-Ionen gleiche Adsorptionspotentiale ($\Phi_1 = \Phi_2$) besitzen, dann müsste bei $a_{Ag} \approx c_{Ag} = 4 \cdot 10^{-6}$ auch der elektrische Potentialsprung $e_{AgJ} =$ Null sein. Unter Benutzung des Aktivitätsprodukts A.P. $= 1{\cdot}2 \cdot 10^{-16}$ wäre dann $\frac{a_{Ag}}{a_J}$ rund 10^5, und daraus würde sich nach Formel (14) ergeben, dass die freie Energie $(\mathfrak{F}_1^- - \mathfrak{F}_f^-)$ bei der Anlagerung eines gelösten J-Ions aus einer neutralen Lösung von $a_J = 1$ am neutralen AgJ gegenüber der entsprechenden $(\mathfrak{F}_1^+ - \mathfrak{F}_f^+)$ für ein Ag-Ion um etwa 7 kcal grösser ist. Setzt man diese Differenz in erster Näherung gleich der $(A_J - A_{Ag})$ der betreffenden Gesamtenergien und kombiniert man diese mit der Gesamtenergie $(A_J + A_{Ag}) \approx +15$ kcal, die bei gleichzeitiger Anlagerung eines Mols Ag- und J-Ionen auftritt, also mit der negativen Lösungswärme des AgJ, so würde für $A_{Ag} = 4$ kcal und für $A_J = 11$ kcal folgen. Diese beiden Werte liegen in der eingangs besprochenen Grössenordnung.

Auf Grund der Annahme, dass $e_{AgJ} = 0$ mit $\zeta = 0$ zusammenfällt, wäre weiterhin der jeweilige Potentialsprung e_{AgJ} auch bei allen anderen Ag-Ionenaktivitäten bekannt. Allerdings liesse sich hieraus

über e_m und e noch nichts aussagen, da wenigstens einer von beiden Absolutwerten bekannt sein müsste. Über das absolute Potential e am Ag-Metall herrscht auch heute noch keine Klarheit. Nach A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA[1]) können die Tropfversuche von K. BENNEWITZ und A. DELIJANNIS[2]) kaum als beweiskräftig für den von diesen angegebenen Wert des absoluten Potentials der n-Wasserstoffelektrode $e = -0{\cdot}475$ angesehen werden. Aber auch der häufig zitierte, auf Grund von kapillarelektrischen Messungen[3]) angenommene Wert für die n-Wasserstoffelektrode, $+0{\cdot}28$, kann nach FRUMKIN[4]) bzw. GOUY nicht richtig sein, sondern müsste höchstens durch den wahrscheinlicheren Wert $+0{\cdot}22$ ersetzt werden. Auf Grund des Normalpotentials des Ag gegen die Wasserstoffelektrode, $+0{\cdot}80$, ergäbe sich dann $e_1 = +1{\cdot}02$ für $a_{ag} = 1$, also für $a_{ag} = 4 \cdot 10^{-6}$ $e = +0{\cdot}70$. Falls also bei dieser Konzentration nicht nur ζ, sondern auch $e_{agJ} = 0$ ist, müsste auch $e_m = +0{\cdot}70$ sein. Es wäre interessant, diesen berechneten Wert des Kontaktpotentials Ag-Metall | AgJ-Kristall durch experimentelle Bestimmung, sei es nun nach einer direkten Methode (z. B. Kondensatormethode) oder indirekt durch Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeiten[5]) aus den beiden festen Phasen zu prüfen.

Unabhängig von diesen theoretischen Fragen haben die Messresultate eine gewisse Bedeutung für eine Reihe von hauptsächlich kolloidchemischen Erscheinungen, die auf diese Weise zwanglos erklärt werden können. Da der Nullwert des ζ-Potentials bei einer höheren Silberionenkonzentration liegt, als sie im Äquivalenzpunkt vorhanden ist, ist die häufig beobachtete Unsymmetrie der Flockungserscheinungen von kolloidalem AgJ verständlich, wie sie vor allem durch A. LOTTERMOSER, W. SEIFERT und W. FORSTMANN[6]) untersucht worden sind. Eine ähnliche Unsymmetrie an AgJ-Solen ist auch von H. FROMHERZ[7]) beobachtet und wie oben gedeutet worden. Man versteht nicht nur, dass AgJ bei der Fällung von der Silberseite her früher und leichter ausflockt als von der Jodseite her, sondern auch, dass umgekehrt wenigstens frisch gefälltes AgJ durch KJ wesentlich

---

[1]) A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA, Z. physikal. Chem. 138, 246. 1928. [2]) K. BENNEWITZ u. A. DELIJANNIS, Z. physikal. Chem. 125, 144. 1927. [3]) F. KRÜGER und H. KRUMREICH, Z. Elektrochem. 19, 617. 1913. [4]) FRUMKIN, Erg. d. exakt. Naturw. VII. 1928. S. 253. [5]) Vgl. z. B. R. A. MILLIKAN, Physikal. Ztschr. 17, 218. 1916. Physical Review [2] 7, 18, 355. 1916. [6]) A. LOTTERMOSER, W. SEIFERT und W. FORSTMANN, Kolloidchem. Beih., ZSIGMONDY-Festschrift, S. 230. 1925. [7]) H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. (B) 1, 329. 1928.

leichter als durch $AgNO_3$ peptisiert werden kann. Sehr deutlich trat diese unsymmetrische Lage des Flockungspunktes auch in einigen schon einmal kurz erwähnten[1]), bisher unveröffentlichten Messungen von E. LANGE und E. DORRER zutage. Bei potentiometrischer Titration einer vorgelegten Kaliumjodidlösung unter langsamer Zugabe von $AgNO_3$ trat die vollkommene Flockung, wenigstens bei höherer Temperatur, erst dann auf, wenn der Äquivalenzpunkt überschritten ist; die Flockung zeigte ihr Optimum, wenn das Potential einer eintauchenden Ag-Elektrode um 0·1 Volt positiver als im Äquivalenzpunkt war. Auch die schon erwähnten, inzwischen bekannt gewordenen Befunde von KRUYT und VAN DER WILLIGEN[2]), dass ein positiv geladenes AgJ-Sol beim blossen Verdünnen zum Ausflocken gebracht werden kann, und bei noch weitergehender Verdünnung sogar negative Ladung annimmt, während etwas Entsprechendes mit einem entsprechenden negativen Sol nicht gelingt, erweisen sich als notwendige Folge der angegebenen ζ-Werte.

Die stärkere Adsorptionsfähigkeit der Halogenionen am AgJ-Kristall steht ganz damit in Parallele, dass schon das neutrale Molekül AgJ sich verhältnismässig leicht mit J-Ionen zum komplexen AgJ_2^--Ion, dagegen viel weniger leicht mit Ag-Ionen zu Ag_2J^+-Ion vereinigt[3]).

Eine weitere, mit obigen Befunden in Zusammenhang stehende Tatsache haben A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA[4]) angegeben. Sie fanden, dass das Maximum der Adsorptionsfähigkeit von AgJ für organische Moleküle (Caprylsäure) bei einem Ag-Ionenüberschuss liegt, wo das Potential einer Ag-Elektrode um 0·1 Volt vom Äquivalenzpunkt entfernt nach der Silberseite verschoben ist. Sie erklären dies damit, dass bei dem dann vorliegenden Wert $\zeta = 0$ die Säuremoleküle stärker adsorbiert werden als beiderseits von diesem Nullpunkt. Schon im Äquivalenzpunkt würde sich demnach eine Verdrängung der organischen Moleküle durch adsorbierte J-Ionen bemerkbar machen.

Ferner ergibt sich aus dem Nichtzusammenfallen des Äquivalenzpunktes mit dem Nullwert von ζ unter Umständen eine Folgerung in bezug auf die gesamte Löslichkeit eines solchen Stoffes wie AgJ. Wenn ζ im Äquivalenzpunkt einen erheblichen Wert besitzt, ist es denkbar, dass beim Auflösen des reinen Salzes in reinem Wasser,

[1]) E. LANGE und E. SCHWARTZ, Z. physikal. Chem. **129**, 119. 1927. [2]) H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Chem. **139**, 59. 1928. [3]) A. REIS, Z. Physik **44**, 353. 1927. [4]) A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA, Biochem. Ztschr. **182**, 226. 1927.

vielleicht auf dem Umweg über die molekulardisperse Phase, neben dieser noch stabile[1]) kolloidale Teilchen entstehen, der Stoff also in doppelter Art in Lösung geht[2]). Das potentiometrisch gemessene Löslichkeits produkt braucht in einem solchen Falle von dem kolloidalen Anteil nicht direkt beeinflusst zu sein, aber die daraus berechenbare Ionenlöslichkeit wäre kleiner, als der gesamten „gelösten" Menge entspricht[3]). Somit wäre also die Stabilität des kolloidalen Anteils und dafür wieder die Kenntnis des ζ-Potentials eines Bodenkörpers für die Beurteilung seiner „Gesamtlöslichkeit" von Bedeutung. Beim *AgJ* selbst ist wohl die Aufladung des Bodenkörpers im Äquivalenzpunkt nicht gross genug, um eine Stabilität der kolloidalen Phase zu gewährleisten. Aber es kann wohl sein, dass manche Flockungserscheinungen und manche Eigentümlichkeiten in der Löslichkeit bei anderen Stoffen von diesem Standpunkt aus leichter verstanden werden können.

Wir gestatten uns, Herrn Prof. Dr. Fajans für das dauernde fördernde Interesse während der Ausführung dieser Arbeit bestens zu danken.

[1]) H. Volmer, Z. physikal. Chem. **125**, 151. 1927. [2]) Vielleicht deuten die Befunde von J. Traube und W. v. Behren (Z. physikal. Chem. **138**, 85. 1928) einen solchen Übergang zu „rein kolloidal" löslichen Stoffen an. Ferner ist ja bekannt, dass manche Stoffe sich je nach dem Lösungsmittel molekulardispers oder kolloidal lösen; der primäre Unterschied dürfte nur in der Verschiedenheit der Hydratationsenergie der Partikel in den beiden Lösungsmitteln liegen. [3]) Dies steht in einer gewissen Parallele zu der Tatsache, dass manche, auch schwerlösliche Salze ein zum Teil abnorm kleines Löslichkeitsprodukt, aber eine wesentlich höhere Gesamtlöslichkeit besitzen. Das bekannteste Beispiel dafür stellt das $Hg(CN)_2$ dar. Wahrscheinlich liegt hier als allgemeinere Eigenschaft unvollkommene Dissoziation der Salze zugrunde, was ja mit den heutigen Vorstellungen über das andere Extrem, die weitgehend, aber doch nicht vollkommen dissoziierten starken Elektrolyte, in gutem Einklang steht.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Über die Bedeutung der Aufnahme von Ionen durch die Kolloidteilchen bei der Elektrolytkoagulation.

Von

H. Freundlich, K. Joachimsohn und G. Ettisch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 3. 29.)

Die bei den Koagulationswerten adsorbierten Mengen Kation sind bei den negativen Solen des Arsentrisulfids und des Goldes nicht äquivalent, wie vielfach bisher in der Theorie der Elektrolytkoagulation hydrophober Sole angenommen wurde.

I.

Nach den experimentellen Untersuchungen von SCHULZE[1]), LINDER und PICTON[2]), HARDY[3]), POWIS[4]) u. a. dürften für die Koagulation hydrophober Sole durch Elektrolyte folgende Tatsachen als gesichert gelten: Die Ladung der Kolloidteilchen ist von wesentlichem Einfluss, und zwar kommt es darauf an, dass die Teilchen in bestimmtem Grade entladen werden; von besonderer Wirksamkeit sind daher die Ionen, deren Vorzeichen dem der Kolloidteilchen entgegengesetzt ist; bei diesen macht sich die Wertigkeit geltend. In der Regel wird bei der Koagulation eine Aufnahme des entgegengesetzt geladenen Ions durch die Teilchen des Kolloids beobachtet, die man meist als eine Adsorption angesehen hat. FREUNDLICH glaubte, diese Erfahrungen auf folgende Weise zahlenmässig in einen Zusammenhang bringen zu können: Die Ladung der Teilchen sei durch ihr bei der Kataphorese gemessenes ζ-Potential charakterisiert, das durch den Elektrolytzusatz auf einen gewissen kritischen Betrag herabgesetzt werden muss, damit eine Koagulation eintritt. Er nahm an, dass die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions in erster Linie für diese Erniedrigung verantwortlich sei und machte ferner die sehr starke Vereinfachung, dass die Aufnahme äquivalenter Mengen dieses Ions hierzu notwendig sei. Die grossen Unterschiede, die man dann in den

---

[1]) H. SCHULZE, J. pr. Chem. **25**, 431. 1882. [2]) LINDER und PICTON, Journ. Chem. Soc. London **67**, 63. 1895. [3]) HARDY, Z. physikal. Chem. **33**, 385. 1900. [4]) POWIS, Z. physikal. Chem. **89**, 186. 1915.

sogenannten Koagulationswerten (abgekürzt Ko.W.), denjenigen Konzentrationen, bei denen eine gleichstarke Koagulation statthat, findet, rühren einfach daher, dass bei Ionen verschiedener Wertigkeit sehr verschiedene Konzentrationen in der Lösung äquivalenten, an den Flocken adsorbierten Mengen entsprechen. Aus den Unterschieden in den Ko.W. bei Ionen gleicher Wertigkeit folgerte FREUNDLICH, dass nicht die Wertigkeit allein massgebend sei, sondern auch die verschieden starke Adsorbierbarkeit der Ionen. Diese Folgerung bestätigte sich auch durchaus bei den stark kapillaraktiven Ionen, die in viel kleineren Konzentrationen schon flockend wirken, als ihrer Wertigkeit entspricht und in dem Umstand, dass sich bei der Koagulation auch kapillaraktive Regelmässigkeiten, wie die TRAUBEsche Regel, zeigen.

Die Annahme, dass bei den Ko.W. äquivalente Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions adsorbiert würden, schien durch die ersten Messungen von WHITNEY und OBER[1]), LINDER und PICTON[2]), wie durch spätere von FREUNDLICH[3]) und seinen Schülern[4]), GANN[5]) u. a. ausgeführten, befriedigend bestätigt zu werden. Aber es entging FREUNDLICH und seinen Mitarbeitern[6]) nicht, dass zweifellos starke und nicht ohne weiteres verständliche Abweichungen vorhanden waren. Von späteren Forschern, wie WEISER und SHERRICK[7]), MIDDLETON[8]), GHOSH und DHAR, SEN[9]) u. a. wurden diese Abweichungen immer wieder ausdrücklich betont. Freilich sind deren Versuche zu nicht unerheblichem Anteil am Eisenoxydsol ausgeführt worden, das vielleicht nicht ganz einfache Ergebnisse verspricht; denn es enthält wahrscheinlich Teilchen verschiedener Art und steht seiner ganzen Natur nach zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen. Da eine Entscheidung in dieser Frage zur Klärung der Vorgänge in kolloiden Lösungen beizutragen vermag, schien es erwünscht, an eindeutig hydrophoben Solen die bei den Ko.W. adsorbierten Mengen an entgegengesetzt geladenen Ionen nochmals zu messen, um zu prüfen,

---

1) WHITNEY und OBER, Z. physikal. Chem. **39**, 633. 1902. 2) LINDER und PICTON, loc. cit. 3) FREUNDLICH, Z. physikal. Chem. **73**, 385. 1910. Kolloid-Ztschr. **1**, 321. 1907. 4) FREUNDLICH und SCHUCHT, Z. physikal. Chem. **85**, 641. 1913. FREUNDLICH und ZEH, Z. physikal. Chem. **114**, 65. 1924. 5) GANN, Kolloidchem. Beih. **8**, 63. 1916. 6) FREUNDLICH und ISHIZAKA, Z. physikal. Chem. **85**, 398. 1913. 7) WEISER und SHERRICK, J. physic. Chem. **23**, 205. 1919. 8) WEISER und MIDDLETON, J. physic. Chem. **24**, 30. 1920. 9) GHOSH und DHAR, Kolloid-Ztschr. **36**, 189. 1925. **38**, 141. 1926. GHOSH, SEN und DHAR, J. physic. Chem. **28**, 457. 1924. GHOSH und DHAR **29**, 435, 659. 1925.

wie weit diese Mengen wirklich äquivalent sind. Notwendig schien es auch, die etwaige Konzentrationsänderung des gleichgeladenen Ions zu verfolgen und diejenigen Ionen zu bestimmen, die an Stelle des entgegengesetzt geladenen Ions in Lösung zu treten pflegen. Diesen Fragen galt die vorliegende Arbeit.

II.

Experimentell erfordert diese Entscheidung die Feststellung der Ko.W. von Elektrolyten mit verschieden wertigen Ionen und die quantitative Bestimmung der von diesen am gewählten Flockungspunkt adsorbierten Mengen. Deren Messung bietet grosse Schwierigkeiten, erstens wegen der Kleinheit der Stoffmengen an sich — weil dadurch schon geringe Messungsfehler die Resultate relativ stark beeinflussen — und wegen der kleinen, zum Vergleich auszuwertenden Differenzen; zweitens, weil die Bestimmung der adsorbierten Mengen spezifische Nachweismethoden für Kation bzw. Anion verlangt, da es sich, wie aus den vorangegangenen Darlegungen hervorgeht, nicht um Gesamtkonzentrationsänderungen handelt. Wir glauben diesen Tatsachen dadurch am besten Rechnung zu tragen, dass wir bei unseren Versuchen — soweit angängig — als Methode zur Bestimmung der adsorbierten Mengen Potentialmessungen anwandten. Diese empfindliche Methode empfiehlt sich hier, wo es sich um kleine Konzentrationen handelt, besonders, und sie hat überdies den Vorzug, dass andere in der Lösung vorhandene Stoffe nur einen relativ geringen Einfluss haben. Da unsere Versuche an negativ geladenen Solen ausgeführt wurden, so handelte es sich in erster Linie um die Bestimmung der adsorbierten Kationen. Soweit in bezug auf diese umkehrbare Elektroden herzustellen waren, vereinigten wir diese mit einer Kalomelelektrode zu Halbketten, bei denen die Elektroden einmal in die zur Flockung verwandte Elektrolytlösung bekannter Konzentration tauchten, zum zweiten in die nach der Adsorption erhaltene Lösung, deren unbekannte Konzentration an Kationen wir aus ihrer Abhängigkeit von der EMK ermittelten. Diese Methode gestattet, trotz der in Betracht kommenden geringen Konzentrationen, mit sehr kleinen Lösungsmengen zu arbeiten, von denen wir für alle Versuche gleiche Beträge an Kubikzentimeter anwandten. Alle Versuche wurden auch durchgängig mit demselben Sol ausgeführt, und allen gleiche Menge an Sol zugrunde gelegt, weil nur unter strenger Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen später ein Vergleich der Resultate untereinander

möglich und statthaft ist. Darum suchten wir auch nach einer einheitlichen Methode bei der Bestimmung der zum Vergleich kommenden adsorbierten Mengen, um die Ergebnisse möglichst von der gleichen Empfindlichkeitsschwelle abhängen zu lassen. Aus demselben Grunde wählten wir auch für alle anorganischen Elektrolyte das gleiche Anion, und zwar das Cl'-Ion, um dessen Einfluss gleichartig zur Geltung zu bringen, ohne von vornherein etwas darüber aussagen zu können, ob sich das gleiche Anion in Verbindung mit verschiedenwertigen Kationen gleichartig verhält. Seine eventuelle Beteiligung beim Adsorptionsvorgang wurde einheitlich durch Potentialmessungen festgestellt. Auch die bei der Adsorption auftretende Zunahme an $H^{\cdot}$-Ionen, die an Stelle der adsorbierten Kationen in Lösung gehen, wurde durch Potentialmessungen bestimmt. In den wenigen Fällen, da diese Methode nicht angängig oder nicht zweckmässig war, wurde sie durch gravimetrische und radioaktive Messungen ergänzt.

III.

A. Die ersten Versuche wurden an dem schon so häufig studierten As_2S_3-Sol vorgenommen.

Das Sol wurde nach dem Keimverfahren von Freundlich und Nathansohn[1]) hergestellt und erst nach 2monatigem Stehen zu Versuchszwecken benutzt. Es war hellgelb, völlig klar, mit einem Gehalt an 1·55 g As_2S_3 im Liter. Es wurde vor Licht geschützt aufgehoben, vor Erschütterungen sorgfältig bewahrt und hielt sich dadurch in bezug auf Gehalt und Eigenschaften während der Dauer aller Versuche praktisch unverändert. Seine Leitfähigkeit betrug $5 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm.

Für dieses Sol wurden zunächst die Ko.W. von verschiedenen Elektrolyten bestimmt. Als vergleichbaren Zustand im Grad der Fällung wählten wir diejenige Elektrolytkonzentration, die nach 2 Stunden das Sol soweit flockte, dass es durch ein unangefeuchtetes, gehärtetes Filter gegeben, ein von reinem Wasser in optischer Hinsicht (Tyndall) nicht zu unterscheidendes Filtrat ergab. Es wurden durchgängig zu 2 cm³ Sol mit gleichgehaltener Geschwindigkeit 2 cm³ einer aus einer Standardlösung bekannt verdünnten Elektrolytmenge zugefügt, das Gemenge sofort nach dem Zusammengeben eine gleiche Anzahl von Malen geschüttelt und im Dunkeln 2 Stunden sich selbst überlassen. Als Elektrolyte wurden die reinsten des Handels verwendet und die Konzentrationen auf die gleiche Weise bestimmt, wie später die adsorbierten Mengen. In Tabelle 1 sind die Ko.W. in Milli-

[1]) Freundlich und Nathansohn, Kolloid-Ztschr. 28, 258. 1921.

molen im Liter angegeben, die auf die nach dem Verdünnen durch das Sol berechneten Elektrolytkonzentrationen bezogen sind.

Tabelle 1. Ko.W. eines As_2S_3-Sols mit 1·55 g im Liter.

Elektrolyte	Ko.W. in Millimolen im Liter
$NaCl$	60
HCl	32·5
$BaCl_2$	0·58
$ZnCl_2$	0·66
$NiCl_2$	0·55
$InCl_3$	0·15
$FeCl_3$	0·1
$ThCl_4$	0·08
Neufuchsin	0·065
Methylenblau	0·099

Die Ergebnisse zeigen sich in guter Übereinstimmung zu den früher von Freundlich und anderen Forschern erhaltenen Ko.W.

Es wurden nun die zu den gefundenen Ko.W. gehörenden adsorbierten Mengen an Kationen am selben Sol, dessen Flockung untersucht worden war, bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden die 2 cm³ der zum Flocken verwandten Elektrolytlösung durch Zufügen von 2 cm³ Wasser an Stelle des Sols auf die gleiche Verdünnung an Elektrolyt gebracht, wie sie in den Ko.W. vorliegt, und diese Lösung ebenfalls wie das Sol durch ein gehärtetes Filter gegeben, um dessen eventuellen Einfluss auszuschalten. Noch genauer wäre es gewesen, statt mit Wasser mit Ultrafiltrat zu verdünnen, um dem im Sol Echtgelösten Rechnung zu tragen. Doch da die Darstellung des Ultrafiltrats schwierig ist und die notwendige Ultrafiltration die Verhältnisse kompliziert, verzichteten wir darauf. Wie bereits oben erwähnt, wurden für Potentialmessungen dann Filtrat und Flockungslösung zu Halbketten kombiniert, deren EMK gegen eine gesättigte Kalomelelektrode durch Kompensationsschaltung mit einem Kapillarelektrometer in der üblichen Form gemessen wurde.

a) Zur Bestimmung der adsorbierten $Na^{\cdot}$-Ionen bedienten wir uns einer Na-Amalgamelektrode, von deren Brauchbarkeit wir uns zuvor durch Anwendung bekannt konzentrierter Lösungen überzeugten, und über deren Anordnung wir an anderer Stelle[1]) ausführlich berichteten.

---

[1]) Ettisch und Joachimsohn, Z. Elektrochem. 34, 404. 1928.

Wie dort erwähnt, gelang es uns durch eine besonders sorgfältig ausgeführte Amalgamdarstellung, durch stetige Erneuerung der Amalgamoberfläche und der Elektrolytlösung, sowie durch guten Luftabschluss die Vorbedingungen für gut reproduzierbare Messungen zu schaffen. Die Messung erfolgte nach dem Schema:

$$^{-}Na\text{-Amalgam} \mid NaCl \mid KCl, \text{gesätt.} \mid KCl, \text{gesätt.}\ Hg_2Cl_2 \mid Hg^{+} \mid$$

und verlangte wegen der Grösse der Spannung über 2·2 Volt, dass ein Normalelement gegen die Kette geschaltet werden musste. Die Messung wurde bei Zimmertemperatur im Luftthermostaten vorgenommen. Das Potential stellte sich sofort ein und blieb einige Minuten konstant.

Die nachstehenden Resultate entstammen Messungen, die mit zwei verschieden konzentrierten Amalgamen ausgeführt wurden.

E_1 (Flockungslösung)	E_2 (Filtrat)	$E_2 - E_1$	
2·2109	2·2127	0·0018	(22°)
2·2078	2·2095	0·0017	(21°)
2·1820	2·1840	0·0020	(21°)
	Mittelwert	0·00183	

Aus der Nernstschen Formel $E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}$ lässt sich sodann die einzige Unbekannte a_2 errechnen. Das Ergebnis stellt noch nicht unmittelbar die gesuchte Ionenkonzentration im Filtrat dar, wie auch unter a_1 nicht die aus der Einwaage bestimmte Flockungskonzentration c zu verstehen ist, sondern die mit dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten α multiplizierte Konzentration, also die wahre Aktivität. Diese Umrechnung musste immer ausgeführt werden, wenn α nicht gleich Eins ist, wie bei den sehr verdünnten Lösungen. Wir entnahmen die Aktivitätskoeffizienten den Tabellen von Lewis und Randall und bestimmten durch Interpolation auf graphischem Wege die den gefundenen Aktivitäten zugehörigen Konzentrationen. Die Berechnung ergab, dass die Konzentration an $NaCl$ von 60 Millimolen im Liter auf 55·5 Millimole im Liter gesunken war. Den in 1000 cm³ verschwundenen 4·5 Millimolen entsprechen 0·018 Millimole in den angewandten 4 cm³. Für diesen Fehlbetrag sind die in 2 cm³ enthaltenen As_2S_3-Teilchen verantwortlich zu machen, in Gramm ausgedrückt: 0·0031 g As_2S_3; auf diese kommen also 0·018 Millimole $Na^{\cdot}$. Gestatten wir uns zwecks Vergleichs innerhalb dieser Arbeit den Schluss auf 1 g Adsorbens zu ziehen, so ergibt sich, dass **1 g As_2S_3 5·8 Millimole $Na^{\cdot}$ oder 5·8 Milliäquivalente $Na^{\cdot}$** adsorbiert.

Die gleiche Berechnung, die wir hier etwas ausführlich wiedergegeben haben, liegt allen späteren Resultaten zugrunde.

b) Die Feststellung der von den Solteilchen adsorbierten $H^{\cdot}$-Ionen aus der am Flockungspunkt zugefügten HCl-Lösung erfolgte auch durch Potentialmessung nach dem Schema:

$$^{+}H \mid HCl \mid KCl,\ \text{gesätt.} \mid KCl,\ \text{gesätt.}\ Hg_2Cl_2 \mid Hg^{-} \mid$$

Als Wasserstoffelektrode wurde eine Chinhydronelektrode verwendet, die bei der in Betracht kommenden Acidität einwandfreie Werte lieferte. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 28° ausgeführt. Die aus den gefundenen p_H-Werten ermittelten Aktivitäten wurden wieder durch graphische Interpolation auf die ihnen zugehörigen Konzentrationen in Millimolen umgerechnet; hierbei war zu beachten, dass die im Filtrat errechnete $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration um den Betrag an zuvor im Ultrafiltrat bestimmten $H^{\cdot}$-Ionen vermindert werden muss, um die wahre adsorbierte Menge von diesem Kation festzustellen.

Nachstehend sind die ermittelten Werte aufgeführt:

$H^{\cdot}$-Konzentration der Flokungslösung	$H^{\cdot}$-Konzentration des Filtrats	Adsorbierte Mengen in Millimolen im Liter
32·5	29·18	3·32

Für die angewandten Mengen an Elektrolyt (4 cm³) und Adsorbens (0·0031 g As_2S_3) betrug die Adsorption an $H^{\cdot}$-Ionen 0·0133 Millimole; für **1 g As_2S_3 also 4·284 Millimole $H^{\cdot}$ oder 4·284 Milliäquivalente $H^{\cdot}$.**

c) Die Menge der adsorbierten $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen wurde mit Hilfe einer gravimetrischen Methode ermittelt.

Die in der Flockungslösung und im Filtrat enthaltenen $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen wurden durch Zusatz von H_2SO_4 unter ganz gleich gehaltenen Bedingungen als $BaSO_4$ ausgefällt. Die Differenz im Gewicht der bis zur völligen Konstanz geglühten Niederschläge ergibt die in Gramm adsorbierte Menge an $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Es folgen die Resultate in Millimole im Liter umgerechnet:

c_1 (Flockungslösung)	c_2 (Filtrat)	Adsorbierte Menge in Millimol im Liter
0·5822	0·4996	0·0826

Daraus ergibt sich, dass von **1 g As_2S_3 0·1066 Millimole $Ba^{\cdot\cdot}$ oder 0·2132 Milliäquivalente $Ba^{\cdot\cdot}$** adsorbiert wurden.

d) Zur Bestimmung der am Flockungspunkt adsorbierten Menge an $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen erwies sich wieder die Anwendung der elektrometrischen Methode als sehr brauchbar, bei der die Kette nach dem Schema aufgebaut war:

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid KCl,\ \text{gesätt.} \mid KCl,\ \text{gesätt.}\ Hg_2Cl_2 \mid Hg \mid .$$

Die Zn-Elektrode wurde nach der Vorschrift Försters hergestellt und gleichmässige Überzüge an Zn auf verkupferten Platinelektroden erhalten. Die Zn-Elektrode wurde, nachdem sie schnell und gut getrocknet, in die sich im Thermostaten befindliche zu untersuchende Lösung eingehängt und das Potential der Kette gemessen. Die Einstellung bot keine Schwierigkeit.

Als Mittelwerte aus zahlreichen Messungen ergaben sich die folgenden:

E_1 (Flockungslösung)	E_2 (Filtrat)	$E_2 - E_1$	
0·9498	0·9761	0·0253	
0·9368	0·9619	0·0251	(28°)
0·9344	0·9605	0·0261	
	Mittelwert	0·0258	

Unter Anwendung der Nernstschen Formel und der Umrechnung auf Konzentration aus der gefundenen Aktivität, ergab sich die adsorbierte Menge an $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Sie betrug für **1 g As_2S_3 0·751 Millimole $Zn^{\cdot\cdot}$ oder 1·5 Milliäquivalente $Zn^{\cdot\cdot}$.**

e) Ganz entsprechend wie beim Zn erfolgte die Messung der adsorbierten $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Trotz der sehr gut vernickelten Elektroden stellte sich das Potential langsamer ein und hielt sich auch nur kürzere Zeit konstant als bei den Zn-Messungen. Eine grössere Anzahl von Messungen waren notwendig, um zu reproduzierbaren Resultaten zu gelangen.

Die von den Ketten gelieferten Potentiale betrugen:

E_1 (Flockungslösung)	E_2 (Filtrat)	$E_2 - E_1$
0·2038	0·2288	0·0250
0·0422 (nach 10 Std.)	0·0654	0·0232
	Mittelwert	0·0241

Wie die Berechnung der gesuchten Ionenkonzentration im Filtrat aus der gefundenen Aktivität zeigte, war die Konzentration im Filtrat gegen die Flockungslösung um 0·077 Millimole im Liter gesunken. Von **1 g As_2S_3 waren somit 0·6089 Millimole $Ni^{\cdot\cdot}$ oder 1·22 Milliäquivalente $Ni^{\cdot\cdot}$** festgehalten worden.

f) Um die adsorbierte Menge von einem dreiwertigen Kation wegen des besseren Vergleichs auch durch Potentialmessungen bestimmen zu können, wählten wir eine Verbindung des Indiums, weil dieses Metall, verglichen mit den anderen, sich in ihren Verbindungen dreiwertig verhaltenden, sich allein dazu eignet, gut brauchbare Elektroden zu liefern.

Wir stellten diese nach Angaben von THIEL[1]) dar, von denen wir darin abwichen, dass wir die Abscheidung nicht wie dort angegebn bei 10 bis 12 Amp. pro Quadratzentimeter, sondern nur bei 4 bis 5 Amp. ausführten, und doch dabei gleichmässige Überzüge von *In* auf Platinelektroden erhielten. Trotzdem ergaben die Messungen mit diesen Elektroden schwankende Werte. Wir brachten diese Tatsache mit der Bemerkung THIELS in Zusammenhang, dass *In* mit Platin Legierungen bilde, analog dem *Zn*. Das veranlasste uns, das *In* nicht direkt auf Platin, sondern auf verkupferte Platinelektroden niederzuschlagen, und zwar bei 8 bis 9 Amp. pro Quadratzentimeter, wodurch wir in wenigen Sekunden sehr dicke gleichmässige Überzüge von *In* erhielten. Mit diesen so dargestellten *In*-Elektroden wurden gut reproduzierbare Messungen erhalten.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

E_1 (Flockungslösung)	E_2 (Filtrat)	$E_2 - E_1$
0·4218	0·4474	0·0256
0·4094	0·4355	0·0261
(0·4577)	(0·4822)	(0·0245) ohne *Cu*
		Mittelwert 0·0258

Wegen der grossen Verdünnung der Lösung erübrigte sich hier eine Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten. Die NERNSTsche Formel durfte in der Form $E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$ angewendet werden, wobei die Berechnung der Unbekannten c_2 direkt die gesuchte Ionenkonzentration im Filtrat ergab. Gegenüber der Konzentration der Flockungslösung von 0·15166 Millimol im Liter zeigte das Filtrat nur einen Gehalt an 0·00766 Millimol $In^{\cdot\cdot\cdot}$ im Liter. **Auf 1 g As_2S_3 entfallen somit 0·1858 Millimole $In^{\cdot\cdot\cdot}$ oder 0·5574 Milliäquivalente $In^{\cdot\cdot\cdot}$.**

g) Von den dreiwertigen Kationen bestimmten wir ausser *In* noch die am Flockungspunkt adsorbierten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aus einer dem Sol zugefügten $FeCl_3$-Lösung. Der bei diesen Lösungen allmählich eintretenden Hydrolyse trugen wir dadurch Rechnung, dass wir nur mit frisch bereiteten Lösungen arbeiteten, die mit luftfreiem Wasser hergestellt und vor der Messung auf ihren Tyndall geprüft wurden. Wir bestimmten die adsorbierten Mengen an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zunächst durch eine colorimetrische Methode.

Nach einem von BERNOULLI[2]) angegebenen Verfahren wurde einmal die Flockungslösung und dann das Filtrat mit einer durch Brenzcatechin und einem Tropfen Acetat violett gefärbten Standardlösung verglichen. Aus dem Schichtdickenverhältnis der unbekannten und bekannten Lösung liess sich die unbekannte Konzentration vom Filtrat ermitteln.

[1]) A. THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 175. 1904. [2]) L. BERNOULLI, Helv. chim. Acta **9**, 827. 1926.

Sie ergab sich zu 0·006 Millimol im Liter gegenüber der Konzentration von 0·10 Millimol im Liter der Flockungslösung. Von 1 g As_2S_3 **wurden somit 0·121 Millimole $Fe^{\cdots}$ oder 0·363 Milliäquivalente $Fe^{\cdots}$** adsorbiert.

Zu den auf colorimetrischem Wege gewonnenen Ergebnissen möchten wir noch solche durch eine radioaktive Methode erhaltenen hinzufügen, weil die Übereinstimmung zwischen den Resultaten so überraschend gut ist, obgleich wir nachstehend zeigen werden, dass ein Vergleich beider prinzipiell nicht ganz einwandfrei ist.

Bei der Darstellung von Uran *X*, das wir für spätere Untersuchungen benötigten, erzeugten wir einen Niederschlag von $Fe(OH)_3$, der sich als radioaktiv erwies, weil er das Uran *X* enthielt. Diesen lösten wir, nachdem wir ihn sorgfältig ausgewaschen hatten, durch Zugabe von wenigen Tropfen HCl auf und dialysierten die Lösung bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion. Mit dieser Lösung bestimmten wir den Ko.W., der übereinstimmte mit dem einer radioinaktiven $FeCl_3$-Lösung. Die radioaktive Flockungslösung und das Filtrat wurden eingedampft und die Strahlungsintensitäten im Institut von Prof. Hahn durch die so ausserordentlich empfindliche elektroskopische Methode gemessen.

Aus dem Verhältnis der Aktivitäten ergab sich die Konzentration im Filtrat zu 0·002 Millimole $Fe^{\cdots}$ im Liter gegenüber 0·10 Millimole $Fe^{\cdots}$ im Liter der Flockungslösung. Die Umrechnung zeigte, dass von **1 g As_2S_3 0·127 Millimole $Fe^{\cdots}$ oder 0·38 Milliäquivalente $Fe^{\cdots}$** adsorbiert waren.

Der Grund, der nur einen bedingten Vergleich mit dem oben erhaltenen Ergebnis erlaubt, liegt darin, dass die zum Flocken verwandte radioaktive *Fe*-Lösung nicht die Zusammensetzung der oben verwandten $FeCl_3$-Lösung besitzt, sondern mehr den Charakter eines Eisenoxydsols hat. (Diese Tatsache weist vielleicht auf die Möglichkeit hin, diese Methode zu benutzen, um den Einfluss von Oxydsolen auf andere Sole festzustellen.)

h) Einwandfrei und wegen der äusserst geringen Konzentration vorzüglich verwendbar, ist aber die Anwendung radioaktiver Methoden bei der Bestimmung der adsorbierten $Th^{\cdots\cdot}$-Ionen, da wir im Uran *X* ein zu diesem isotopes Element besitzen.

Wir bestimmten mit einer mit Uran *X* indicierten $ThCl_4$-Lösung den Ko.W. und erhielten die Aktivitäten der eingedampften Flockungslösung und vom Filtrat, dank der freundlichen Unterstützung von Prof. Hahn, bestimmt.

Daraus liess sich erkennen, dass die Konzentration an $Th^{\cdots\cdot}$ um 0·052 Millimole im Liter gesunken war; von **1 g As_2S_3 wurden demnach 0·067 Millimole $Th^{\cdots\cdot}$ oder 0·268 Milliäquivalente $Th^{\cdots\cdot}$** adsorbiert.

(Mit dieser Methode müssten sich gut vergleichbare Resultate erhalten lassen bei *Tl*, *Bi*, *Pb*, *Ba*, d. h. überall da, wo ein gewöhnliches Element durch ein chemisch identisches radioaktives, isotopes ersetzt werden kann, in bezug auf die Feststellung adsorbierter Mengen.)

i) Zur Feststellung der am Flockungspunkt adsorbierten Farbstoffkationen von Neufuchsin$^{\cdot}$ und Methylenblau$^{\cdot}$ bedurfte es keiner besonderen Nachweismethode, da der Flockungspunkt so gewählt worden war, dass das Sol nach dem Flocken ein farbloses Filtrat ergab. Dies bedeutet eine geringe Abweichung im Vergleich zu dem zuvor definierten Flockungspunkt, weil für die Farbstoffkationen die an diesem zugefügten Mengen gleich den adsorbierten Mengen sind. Es ergab sich, dass von **1 g** As_2S_3 **somit 0·084 Millimole Neufuchsin**$^{\cdot}$ **oder 0·084 Milliäquivalente Neufuchsin**$^{\cdot}$ zurückgehalten werden.

Vom Methylenblau$^{\cdot}$ wurde von **1 g** As_2S_3 **folglich 0·1277 Millimole Methylenblau**$^{\cdot}$ **oder 0·1277 Milliäquivalente Methylenblau**$^{\cdot}$ adsorbiert.

Wie schon erwähnt, wurde ausser der durch den Koagulationsvorgang bewirkten Konzentrationsänderung der Kationen in einer zweiten Versuchsreihe die Konzentrationsänderung der Anionen am Flockungspunkt in einigen Elektrolytlösungen durch Potentialmessungen bestimmt. Die Ketten, einmal mit dem Filtrat, einmal mit der Flockungslösung gebildet, waren nach dem Schema aufgebaut:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid \text{Chlorid} \mid KCl, \text{ gesätt.} \mid KCl, \text{ gesätt. } Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Die erhaltenen Ergebnisse sind aus der 3. Kolonne der nachfolgenden Zusammenstellung (Tabelle 2) zu ersehen und zeigen durchgängig eine Abnahme an Cl'-Ionen. Die 4. Spalte gibt die Resultate, die einer dritten Versuchsreihe entstammen, bei der in den Flockungslösungen und in den Filtraten der verschiedenen Elektrolyte die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen bestimmt wurden. Sie wurden wiederum durch Potentialmessungen festgestellt mit Hilfe einer Chinhydronelektrode, analog dem bei der Adsorption von $H^{\cdot}$-Ionen aus der HCl-Lösung beschriebenen Verfahren. Es findet sich durchgängig eine Zunahme an $H^{\cdot}$-Ionen nach der Adsorption[1]). In der letzten Spalte sind die adsorbierten Mengen in Prozent der Flockungskonzentrationen angegeben, auf die später Bezug genommen werden soll.

---

[1]) Die Messung der $H^{\cdot}$-Ionen mit der Chinhydronelektrode bot bei beiden Solen keine Schwierigkeit, da die Filtrate völlig klar waren. Das Potential stellte sich nach kurzer Zeit ein und blieb einige Minuten konstant.

Tabelle 2. Versuche am Arsentrisulfidsol.

Elektrolyte	Ko.W. in Millimolen im Liter	Beim Ko.W. adsorbierte Menge an Kationen in Milliäquivalente pro g As_2S_3	Cl' Änderung in Milliäquivalente pro g As_2S_3	$H^{\cdot}$ Änderung in Milliäquivalente pro g As_2S_3	Adsorbierte Mengen in Millimolen in Proz. der Ko.W.	Nachweismethoden für die adsorbierten Kationen
$NaCl$	60	5·80	3·74	0·01	7·5	potentiometr.
HCl	32·5	4·28	2·58	—	10·2	„
$BaCl_2$	0·58	0·21	—	0·083	14·2	gravimetr.
$ZnCl_2$	0·66	1·50	—	0·048	87·8	potentiometr.
$NiCl_2$	0·55	1·22	0·44	0·026	85·9	„
$InCl_3$	0·15	0·56	0·15	0·111	94·9	„
$FeCl_3$	0·10	0·37	—	—	96·0	kol. elektr.
$ThCl_4$	0·08	0·27	0·01	0·064	62·5	elektroskop.
Neufuchsin	0·07	0·08	—	0·041	100·0	
Methylenblau	0·10	0·13	—	—	100·0	

B. Um die Entscheidung der gestellten Fragen nicht von Ergebnissen abhängen zu lassen, die nur Versuchen an einem Sol entstammen, für das ein bestimmtes Verhalten vielleicht charakteristisch sein könnte, führten wir in gleichem Sinne entsprechende Versuche an einem zweiten, noch stärker ausgesprochen hydrophoben Sol durch, und zwar an einem Goldsol. Was uns zur Wahl dieses Sols bestimmte, war der Umstand, dass es auszählbare Teilchen besitzt, die uns gestatten, später die adsorbierten Mengen pro Flächeneinheit der Solteilchen zu berechnen. Ausserdem kommen bei diesem Sol weniger durch den chemischen Charakter des Kolloids hervorgerufene Reaktionen in Betracht, wie sie so offensichtlich in der Sulfidbildung beim As_2S_3-Sol vorliegen und dadurch die Auswertung der Ergebnisse erschweren.

Das Sol wurde nach einem von S. Berkman[1]) ausgearbeiteten Verfahren hergestellt, das besonders darauf abzielte, elektrolytfreie und möglichst konzentrierte Goldsole zu schaffen. Das Sol, mit dem wir unsere Versuche ausführten, war rubinrot gefärbt, völlig klar, ohne Bodensatz und blieb so während der Dauer der Untersuchungen. Sein Gehalt betrug 3·066 g Au im Liter. Dieser wurde nach dem Haberschen mikrodokimastischen Verfahren bestimmt, und die erhaltene Goldperle ausgemessen. Es wurde einmal der Gesamtgoldgehalt und zum zweiten der Teil an echt gelöstem Au festgestellt. Daraus ergab sich, dass 3·054 g Au in kolloidem Zustand vorlag, die wir in unseren Berechnungen allein für die Adsorption verantwortlich machten.

---

[1]) S. Berkman, bisher zum Patent angemeldet.

Für dieses Sol wurden die Ko.W. von nachstehenden Elektrolyten bestimmt. Als vergleichbaren Zustand im Grad der Fällung wählten wir den, der sofortigen vollständigen Flockung, d. h. er war durch diejenige Elektrolytkonzentration gekennzeichnet, die sogleich nach der Zugabe und Schütteln klare Filtrate lieferte. Aus der Tabelle 3 sind die erhaltenen Ko.W. zu ersehen.

Tabelle 3. Ko.W. eines Goldsols mit 3·054 g *Au* im Liter.

Elektrolyte	Ko.W. in Millimolen im Liter
NaCl	90
$AgNO_3$	50
HCl	20
$CuCl_2$	1·38
$ZnCl_2$	1·25
$NiCl_2$	1·10
$InCl_3$	0·30
Neufuchsin	0·13
Methylenblau	0·09

Die am Flockungspunkt adsorbierten Mengen wurden durchgängig durch Potentialmessungen festgestellt.

Von den hier, gegenüber dem As_2S_3-Sol zum Flocken verwendbaren $Ag^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen wurden zur Messung der ersteren *Ag*-Elektroden, zur Bestimmung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verkupferte Platinelektroden verwandt. Während die Messung der

Tabelle 4. Versuche am Goldsol.

Elektrolyte	Ko.W. in Millimolen im Liter	Beim Ko.W. adsorbierte Menge an Kationen in Milliäquivalente pro g *Au*	Cl' Änderung in Milliäquivalente pro g *Au*	$H^{\cdot}$ Änderung in Milliäquivalente pro g *Au*	Adsorbierte Mengen in Millimolen in Proz. der Ko.W.	Nachweismethoden für die adsorbierten Kationen
NaCl	90	8·50	3·47	—	9·4	potentiometr.
$AgNO_3$	50	5·50	—	—	11·0	„
HCl	20	0·53	—	—	2·7	„
$CuCl_2$	1·38	1·32	0·43	0·023	47·5	„
$ZnCl_2$	1·25	1·38	0·32	0·01	55·2	„
$NiCl_2$	1·10	1·24	—	—	56·4	„
$InCl_3$	0·30	0·57	0·20	0·05	63·3	„
Neufuchsin	0·13	0·09	—	—	69·2	
Methylenblau	0·09	0·06	—	—	66·8	

Ag-Kette keine Schwierigkeiten bot, war bei der *Cu*-Kette eine einige Minuten anhaltende Konstanz kaum zu erreichen.

Die Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der mit dem Goldsol erhaltenen Resultate.

IV.

Ehe wir zu den erhaltenen Ergebnissen Stellung nehmen, seien noch die Resultate von einigen weiteren Versuchsreihen erwähnt. Von denen betrifft die erste eine Gegenüberstellung der zur Adsorption am Goldsol zur Verfügung stehenden Fläche zu der von den adsorbierten Ionen eingenommenen. In der zweiten wird der Zusammenhang zwischen den Ko.W. und der Erniedrigung des ζ-Potentials geprüft, in der dritten die Abhängigkeit der Ko.W. von der Solkonzentration.

Die den ersten Punkt betreffenden Messungen wurden am Goldsol vorgenommen, weil es Teilchen besitzt, deren Grösse sich bestimmen lässt. Dank der Unterstützung von Herrn Dr. Lange wurde eine Absorptionskurve des Goldsols aufgenommen, aus der sich ergab, dass das Maximum der Teilchen einen Durchmesser von 25 $\mu\mu$ besitzt. Da die Untersuchungen von Scherrer[1]) ergeben hatten, dass die kolloiden Goldkriställchen sich in ihrer Struktur nicht von den Kristallen des gewöhnlichen makroskopischen Goldes unterscheiden, legten wir den Würfel der Oberflächenberechnung zugrunde. Indem wir das Würfelvolumen $V = a^3 = (2{\cdot}5 \cdot 10^{-6})^3\ \mathrm{cm}^3 = 1{\cdot}563 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^3$ mit der Dichte $d = 19{\cdot}4$ multiplizierten, ergab sich als Masse eines Goldwürfels $3{\cdot}031 \cdot 10^{-16}$ g. In 1 g Gold sind demnach $3{\cdot}299 \cdot 10^{15}$ Würfel enthalten. Da die Oberfläche eines Würfels $= 6a^2 = 3{\cdot}75 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{cm}^2$ ist, haben die $3{\cdot}299 \cdot 10^{15}$ Würfel also 1 g Gold eine Gesamtoberfläche $O = 13\ \mathrm{m}^2$. Demgegenüber berechneten wir die Fläche, die die adsorbierten Ionen beim Goldsol und As_2S_3-Sol im Falle dichtester Besetzung einnehmen nach der Formel: $\pi r^2 a N$; hier ist r der Radius des als kugelförmig angenommenen Ions, a die in Molen gerechnete adsorbierte Menge, N die Loschmidtsche Zahl $6 \cdot 10^{23}$. In der Tabelle 5 sind die erhaltenen Werte aufgeführt.

Obgleich die Oberfläche des As_2S_3-Sols nicht bekannt ist, lässt die Analogie zu den für das Goldsol gefundenen Ergebnissen erkennen, dass bei beiden Solen, mit Ausnahme der einwertigen Ionen, die Oberfläche sicherlich nicht stärker als mit einer monomolekularen Schicht

[1]) P. Scherrer, Kolloidchemie von Zsigmondy. 1922.

Tabelle 5.

Oberfläche von 1 g *Au*	Oberfläche der am Goldsol adsorbierten Ionen (qm)	Oberfläche der am As_2S_3-Sol adsorbierten Ionen (qm)	Ionenradien[1] (10^{-8})
13 qm	*Na* 43	*Na* 29	*Na* 0·517
	Ag 56	*H* 23	*Ag* 0·74
	H 2·8	*Ba* 2·3	*H* 0·532
	Cu 4·5	*Zn* 4·4	*Ba* 1·06
	Zn 4·1	*In* 1·6	*Cu* 0·60
	In 1·7	*Th* 1·5	*Zn* 0·56
	Neufuchsin 2·1	Neufuchsin 1·8	*In* 0·68
	Cl 59[2])	*Cl* 64[2])	*Th* 1·08
		Cl 44[2])	Neufuchsin 1·1 (?)
			Cl 0·953

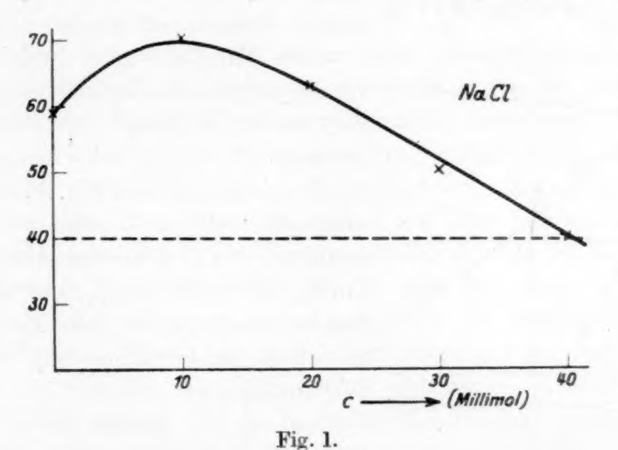


Fig. 1.

bedeckt ist. Das abweichende Verhalten der einwertigen Ionen, auf das wir später eingehen, finden wir auch bei den folgenden Untersuchungen wieder.

Bei ihnen handelte es sich, wie schon erwähnt, erstens darum, den Einfluss des Elektrolytzusatzes auf das ζ-Potential der Teilchen festzustellen, der bekanntlich durch kataphoretische Messungen bestimmt wird. Sie wurden aus Mangel an Goldsol nur an dem As_2S_3-Sol

---

[1]) K. F. Herzfeld, Jahrb. Rad. u. Elektr. 19, 260. 1922. [2]) Die *Cl*-Werte 59 und 64 beziehen sich auf Versuche mit *NaCl*, der Wert 44 auf einen mit *HCl*.

Tabelle 6.

Elektrolyte	Ko.W. vom As_2S_3-Sol in Millimol im Liter	Konzentration in Mikromolen, die das Potential um den gleichen Betrag erniedrigen	Elektrolyte	Ko.W. vom Au-Sol in Millimol im Liter	Konzentration in Mikromolen, die das Potential um den gleichen Betrag erniedrigen
$NaCl$	60	40·000	KCl	18	25·000
$ZnCl_2$	0·66	400	$BaCl_2$	0·2	870
$InCl_3$	0·15	83	$AlCl_3$	0·0022	20
$ThCl_4$	0·08	33	$ThCl_4$	0·1004	15

vorgenommen, und zwar in der bei Freundlich und Slottman[1]) beschriebenen Weise. Die Fig. 1 und 2 zeigt die Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch Zusatz verschiedenwertiger Elektrolyte. Bemerkenswert ist die aufladende Wirkung des einwertigen Kations, auf die später eingegangen werden soll.

Fig. 2.

Die Tabelle 6 gibt die Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte an, die zur Einstellung eines bestimmten Potentials (— 0·04 Volt) erforderlich sind im Vergleich zu den Ko.W. Der Parallelismus ist hier ebenso deutlich erkennbar, wie in den früher von Freundlich[2]) an einem As_2S_3-Sol und wie in den nebenstehenden von Freundlich an einem anderen Goldsol erhaltenen Werten.

Schon aus älteren Versuchen[3]) ist bekannt, dass sich auch bezüglich der Abhängigkeit von der Solkonzentration die einwertigen anorganischen Kationen von den anderen unterscheiden. Die nachfolgenden, frisch gemessenen Versuchsreihen (Tabelle 7) bestätigen dies von neuem.

Wie ersichtlich, steigen die Ko.W. der einwertigen Kationen mit der Verdünnung des Sols, im Gegensatz zu denen der zwei-, drei- und mehrwertigen Kationen. Auch auf diese Anomalie der einwertigen

1) Freundlich und Slottman, Z. physikal. Chem. **129**, 305. 1927. 2) Freundlich und Zeh, Z. physikal. Chem. **114**, 65. 1925. 3) Siehe z. B. Kruyt und van der Spek, Kolloid-Ztschr. **25**, 1. 1919. Mukherjee und Sen, J. Chem. Soc. London **115**, 461. 1919.

Tabelle 7.

Elektrolyte	Ko.W. eines As_2S_3-Sol 1·55 g im Liter	Ko.W. eines As_2S_3-Sol 0·9 g im Liter
$NaCl$	60	95
HCl	32·5	50
$BaCl_2$	0·58	0·52
$ZnCl_2$	0·66	0·53
$NiCl_2$	0·55	0·49
$InCl_3$	0·15	0·10
$ThCl_4$	0·08	0·065

Ionen wollen wir im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der Besprechung unserer Ergebnisse eingehen.

V.

Aus den angestellten Versuchen folgt eindeutig, dass die erwähnten Bedenken, die gegen die Äquivalenz der bei den Ko.W. adsorbierten Ionenmengen geäussert wurden, berechtigt sind. Betrachtet man Ionen sehr verschiedener Art, so sind deren adsorbierte Mengen sicher nicht äquivalent, sondern können um Grössenordnungen verschieden sein, und dieses bei Solen wie dem Goldsol, das sich durchaus als hydrophobes Sol verhält, und bei dem die Einheitlichkeit der Teilchen nicht zu bezweifeln ist. Es geht also nicht an, fussend auf der einfachen Annahme der Äquivalenz, die Ko.W. auf Grund der verschiedenen Wertigkeit und Adsorbierbarkeit der Ionen zu berechnen, wie es in der von Freundlich vertretenen Theorie versucht wurde. Wohl kommt es vor, dass nahe verwandte, gleichwertige Ionen, ja bisweilen auch sehr verschiedenartige und verschiedenwertige Ionen bei ihren Ko.W. in sehr nah äquivalenten Mengen aufgenommen werden — etwa $Ba^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, ja selbst Methylenblaukation, dann auch $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ beim As_2S_3-Sol, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ beim Goldsol — und es kann daher die früher bei anderen Ionen gefundene Übereinstimmung durchaus zutreffen. Aber die Abweichungen von solchen Werten sind nicht etwa vereinzelt, sondern häufig und stark.

Deutlich tritt meist die von Rabinowitsch[1]) zuerst hervorgehobene Tatsache zutage, dass eine gewisse Äquivalenz vorhanden ist, wenn man die von den adsorbierten Kationen in die Lösung

[1]) Rabinowitsch und Laskin, Z. physikal. Chem. **134**, 387. 1928.

zurückgedrängten $H^{\cdot}$-Ionenmengen vergleicht; diese sind auch bei unseren Versuchen sowohl beim As_2S_3-Sol, als auch beim Goldsol sehr nahe äquivalent. Aber durch das Verdrängen der $H^{\cdot}$-Ionen allein wird nicht an der Grenzfläche der Kolloidteilchen der Punkt erreicht, bei dem sie koagulieren; dazu sind andere — meist höhere Konzentrationen nötig — denen natürlich auch andere adsorbierte Ionenmengen entsprechen.

Der Zusammenhang zwischen Adsorption der Ionen und Koagulation ist also nicht so einfach, wie zunächst angenommen wurde. Scharf ausgeprägt ist, auch nach unseren Erfahrungen, die Beziehung zwischen den Ko.W. und einem bestimmten kritischen ζ-Potential; denn der schon früher hervorgehobene Parallelismus zwischen den Ko.W. und den Konzentrationen, die die gleiche Erniedrigung des kataphoretisch gemessenen ζ-Potentials der Teilchen bedingen, ist auch bei unseren Messungen unverkennbar. Es ist aber die Abhängigkeit dieses ζ-Potentials von den in der Lösung vorhandenen Ionen, die viel verwickelter ist. Wie in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten[1]) hervorgehoben wurde, kommt es nicht nur auf die entgegengesetzt geladenen Ionen an, sondern auch bei kleinen Konzentrationen und in gleichen Konzentrationsgebieten auf die gleichgeladenen Ionen, die ebenfalls adsorbiert werden, und die das ζ-Potential nicht minder stark beeinflussen. Die zwar geringe, aber immer messbare Aufnahme der Cl'-Ionen bei der Koagulation von negativen Solen geht auch aus unseren Versuchen hervor. Erst wenn man das ζ-Potential als Funktion aller in der Lösung vorhandenen Ionen und ihrer Konzentrationen kennt, wird man hoffen dürfen, die Ko.W. in einen gesetzmässigen Zusammenhang mit diesem bringen zu können. Alle Erfahrungen sprechen dafür, dass man mit spezifischen Adsorptionspotentialen der einzelnen Ionen wird rechnen müssen; diese bedingen, dass die räumliche Verteilung der Ionen in der Nähe der Teilchen gleichfalls sehr spezifisch ist, und dieses macht den verwickelten Verlauf der ζ—c-Kurven, den man oft gefunden hat, verständlich.

Die Dicke der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche kommt noch als weitere, hier nicht berücksichtigte Veränderliche hinzu. Bekanntlich konnte H. Müller[2]) allein aus ihrer Veränderlichkeit bei Annahme konstanter Teilchenladung die ζ—c-Kurve und die Ko.W.

---

[1]) Weiser, Middleton, Ghosh, Dhar und Sen, loc. cit. Sen und Mehrota, Z. anorgan. Chem. **142**, 351. 1925. Weiser, J. physic. Chem. **25**, 412. 1921.

[2]) H. Müller, Kolloidchem. Beih. **26**, 257. 1928.

eines As_2S_3-Sols in Abhängigkeit von komplexen Kobaltionen verschiedener Wertigkeit berechnen. Freilich eine umladende Wirkung, wie auch wir sie wiederfinden (siehe Fig. 1), konnte er auf diesem Wege nicht erklären. Er musste dafür doch auf die Adsorption der Ionen zurückgreifen.

Man weiss über diese Dinge so wenig, dass es keinen Sinn hat, im einzelnen die erhaltenen Ergebnisse zu deuten. Es sei nur so viel gesagt: Wie aus den Arbeiten von RABINOWITSCH[1]) hervorgeht, ist die bei der Koagulation vor sich gehende Verteilung der Ionen zwischen der Lösung und den Teilchen sehr mannigfach, und man müsste wohl die Änderung der Gesamtkonzentration wie die der freien Ionen verfolgen. Dies lag zunächst ausserhalb des Planes dieser Arbeit, und wir bemühten uns noch nicht, unsere Beobachtungen, die in mancher Hinsicht nicht ganz einfach erscheinen, zu erklären[2]). Es ist wohl namentlich unsere Unkenntnis über die genaue Zusammensetzung der intermicellaren Flüssigkeit und der in ihr von vornherein vorhandenen Stoffe, die an der ungenügenden Übereinstimmung der Mengen der freien Ionen im Filtrat schuld ist. Aber an der Tatsache, dass vom zugesetzten Kation keine äquivalenten Mengen adsorbiert werden, möchte dies in keinem Falle etwas ändern. Bei dem nur schwach koagulierenden $NaCl$ beruhen wohl die Besonderheiten des Verhaltens darauf, dass das $Na^{\cdot}$-Ion schwach adsorbiert wird; infolgedessen macht sich die Adsorption des gleichgeladenen Cl'-Ions stärker geltend, als bei den anderen, stärker adsorbierbaren Kationen, und daher rührt das ausgesprochene Maximum in der ζ—c-Kurve, der hohe Ko.W., die kleine Menge der verdrängten $H^{\cdot}$-Ionen und die abweichende Abhängigkeit von der Solkonzentration. In den grossen Unterschieden in den Ko.W. einwertiger Kationen (*Na*, *H*, *Ag*, Neufuchsin, Methylenblau) äussert sich zweifellos der Unterschied ihrer Adsorbierbarkeit, wie man sie auch aus anderen Erfahrungen kennt[3]). Bei gleichem Anion dürfte bei irgendwie grösseren Unterschieden in der Adsorbierbarkeit der Kationen stets der Ko.W. viel kleiner sein, je grösser die

---

[1]) RABINOWITSCH und LASKIN, loc. cit. [2]) FREUNDLICH und NEUMANN (Z. physikal. Chem. **67**, 538. 1909) fanden dagegen, dass tatsächlich bei den stark adsorbierbaren Kationen, wie Neufuchsin und Morphin, für die adsorbierten Mengen Kation eine entsprechende Menge $H^{\cdot}$-Ionen in Lösung gegangen ist und praktisch kein Cl' adsorbiert wurde (sie haben Gesamtkonzentrationen gemessen). [3]) Das Verhalten der betreffenden Kationen entspricht deutlich erkennbar ihrer Stellung in der lyotropen Reihe.

Adsorbierbarkeit ist. Dies folgt namentlich aus den Untersuchungen von FREUNDLICH und SLOTTMAN[1]). Sie konnten zeigen, dass sich sowohl bei der ζ—c-Kurve, wie bei den Ko.W. die Kapillarität der entgegengesetzt geladenen Ionen, insbesondere auch die TRAUBEsche Regel, geltend macht. Ihre Versuche betrafen das Verhalten eines As_2S_3-Sols gegenüber Aminsalzen mit einer ansteigenden Zahl von C_2H_5-Gruppen und das eines Goethitsols gegenüber Na-Salzen der Benzolsulfosäure und homologen Abkömmlingen derselben. Leider hat man bei solchen Ionen die bei den Ko.W. aufgenommenen Mengen noch nicht bestimmen können. In welcher Weise man bei den mehrwertigen Ionen den Einfluss der Wertigkeit und Adsorption berücksichtigen soll, steht noch dahin. Jedenfalls wohl nicht in der einfachen Weise, wie es die ursprünglich von FREUNDLICH vertretene Theorie versuchte[2]). Dass beide Einflüsse gesondert in Rechnung zu ziehen sind, dürfte aber sicher sein; man denke etwa an die von STERN[3]) entwickelte Formel für die ζ—c-Kurve, in der die Wertigkeiten neben den Adsorptionspotentialen vorkommen. Wie weit sich die Schwerlöslichkeit mancher Sulfide bei der Koagulation des As_2S_3-Sols in den Adsorptionspotentialen der Ionen geltend macht, ist eine ebenfalls zu erörternde Frage. Der hohe Prozentsatz der adsorbierten $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-, $In^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen ist sicher darauf zurückzuführen, und dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Feststellungen von PANETH[4]). Was die Dicke der Doppelschicht betrifft, so erlauben vielleicht die Ergebnisse der Tabelle 5 einen gewissen Schluss. Bei den meisten starkwirkenden Kationen mit kleinen Ko.W. ist die von den Kationen bedeckte Fläche merklich kleiner, als die Oberfläche der Goldteilchen. Hier besteht also kein Grund, eine Doppelschicht anzunehmen, die dicker ist, als einer Molekülage entspricht. Stark hiervon abweichend ist das Verhalten der einwertigen Ionen Na, Ag. Bei ihnen ist die eingenommene Fläche um ein mehrfaches grösser, als die Oberfläche der Goldteilchen. Hier müsste man möglicherweise mit einer ent-

---

[1]) FREUNDLICH und SLOTTMAN, loc. cit. [2]) Wir stehen dadurch in einem Widerspruch zu der Kritik von Wo. OSTWALD (Kolloid-Ztschr. **26**, Heft 1 und 2. 1920); er hatte insofern recht, als tatsächlich die Koagulationstheorie von FREUNDLICH nicht so weitgehend zutraf, wie ursprünglich angenommen wurde. Wir sehen den Hauptfehler darin, dass nicht äquivalente Mengen adsorbiert werden, während gerade diesen Punkt OSTWALD für nicht unwahrscheinlich hält. Dagegen möchten wir nach wie vor eine enge Beziehung zwischen Adsorbierbarkeit, also Kapillaraktivität, und Koagulationsvermögen annehmen. [3]) O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 507. 1924. [4]) PANETH, Physikal. Ztschr. **15**, 924. 1914.

sprechend dickeren Adsorptionsschicht rechnen. Das Wesentliche ist wohl, dass es jedenfalls nach diesen Versuchen nicht angeht, mit einer Doppelschicht konstanter Dicke zu rechnen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Ko.W. mit verschiedenen Elektrolyten an einem As_2S_3-Sol und an einem Goldsol festgestellt und die am Flockungspunkt adsorbierten Mengen an Kationen und Anionen quantitativ bestimmt. Es stellte sich heraus, dass keineswegs äquivalente Mengen an Kationen adsorbiert wurden.

2. Die bei der Adsorption verdrängte Menge an $H^{\cdot}$-Ionen wurde gemessen, und in der Tatsache, dass diese für alle Kationen annähernd von derselben Grössenordnung ist, eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rabinowitsch gesehen.

3. Der Zusammenhang zwischen den Ko.W. und den Konzentrationen, die die gleiche Erniedrigung des elektrokinetischen Potentials bewirken, wurde durch kataphoretische Messungen geprüft, und diese ergaben einen weitgehenden Parallelismus zwischen beiden Grössen.

4. Die zur Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche wurde beim Goldsol bestimmt und verglichen mit den von den adsorbierten Ionen eingenommenen Flächen. Es ergab sich, dass von den Ionen, mit Ausnahme der einwertigen, nur monomolekulare Schichten bedeckt werden.

5. Es geht aus 1 bis 3 hervor, dass die einfache Annahme der von Freundlich vertretenen Theorie im allgemeinen nicht ausreicht: Wohl dürfte bei der Elektrolytkoagulation eine Erniedrigung des ζ-Potentials auf einen bestimmten Betrag nötig sein. Diese wird aber nicht durch die Aufnahme äquivalenter Mengen entgegengesetzt geladener Ionen bewirkt, sondern sie hängt von der Verteilung der an der Oberfläche der Kolloidteilchen vorhandenen Anionen und Kationen ab. In gewissen Grenzfällen nähert sich das Verhalten dem einfachen von Freundlich angenommenen.

Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorgangs. II.

Von

W. Kälberer und C. Schuster.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 29.)

Grösse und Eigenschaften der Oberfläche von Kieselsäuregel werden aus Messungen der Isothermen und der Adsorptionswärmen verschiedener Gase (A_2, CO_2, N_2, C_2H_4) erschlossen. Der Zusammenhang zwischen der Grösse des Adsorptionsraumes und der Adsorptionswärme wird untersucht, ebenso wie die Abhängigkeit der Adsorptionswirkung von der Vorbehandlung des Gels. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme von CO_2 wird aus den Isothermen berechnet und experimentell bestimmt.

Einleitung.

In einer vorangehenden Mitteilung[1]) ist unter anderem folgendes zur Darstellung gebracht worden:

1. Bei kleinen adsorbierten Mengen lässt sich die Adsorption eines Gases an einem festen Körper, z. B. nach E. HÜCKEL[2]), durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$N_{\text{ads}} = C_{\text{gas}} \cdot O\delta \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet N_{ads} die Zahl der adsorbierten Moleküle, C_{gas} die Konzentration im Gasraum, O die adsorbierende Oberfläche, δ die Reichweite der Adsorptionskräfte und ε das Adsorptionspotential. Die Anwendbarkeit der Gleichung setzt voraus, dass O und δ im Verlauf der Adsorption konstant sind, und dass über die ganze adsorbierende Oberfläche hin das Adsorptionspotential ε sich nirgends ändert, d. h., dass eine homogene Oberfläche adsorbiert.

2. Die Adsorption von Kohlensäure an Kieselsäuregel verläuft häufig so, dass aus den steileren Anfangsstücken der Isothermen auf eine Inhomogenität der Oberfläche, d. h. auf die Gegenwart „aktiver Stellen“[3]) geschlossen werden muss.

Die vorliegende Arbeit soll diese Feststellungen ergänzen und weiterführen.

---

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Chem., HABER-Bd., S. 151. [2]) E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 61. Leipzig 1927. [3]) H. S. TAYLOR, Z. physikal. Chem. 125, 344. 1927.

Die klassischen, immer wieder zitierten Messungen über die Adsorption von Gasen von CHAPPUIS[1]), HOMFRAY[2]) und TITOFF[3]) hatten das Ziel, den Vorgang der Adsorption an einem möglichst einwandfrei definierten Material zu erforschen. Zu diesem Zweck hat man das Adsorptionsmaterial lange und hoch erhitzt, also einer Behandlung unterworfen, die zwar geeignet ist, adsorbierte Gase weitgehend zu entfernen, wenn auch hierin gewisse Einschränkungen am Platze sind („Ausspüleffekt"), die aber andererseits starke Veränderungen der Feinheiten der Oberflächenstruktur bewirkt. Durch diese Arbeiten wurden die experimentellen Grundtatsachen der Adsorption an „nivellierten" Oberflächen festgestellt und das Tatsachenmaterial für eine Reihe von theoretischen Arbeiten geliefert, die die Hauptzüge der Erscheinung auch annähernd deuten konnten[4]). Erst in neuerer Zeit ist man namentlich dort, wo man sich für den Zusammenhang zwischen Adsorption und Katalyse interessiert, dazu übergegangen, den Einfluss der Vorbehandlung des Adsorbens auf die Gasadsorption zu untersuchen. Besonders die Schule von H. S. TAYLOR in Princeton in U.S.A. und von A. MAGNUS in Deutschland haben in dieser Richtung gearbeitet. Wir verfolgen ein ähnliches Arbeitsziel. Wir fragen uns: Welche Voraussetzungen muss das Adsorbens erfüllen, damit man an ihm die einfachsten theoretisch abgeleiteten formalen Darstellungsmöglichkeiten des Adsorptionsvorgangs bestätigt findet? Welche Abweichungen von diesen Gesetzmässigkeiten zeigen sich, wenn man alles vermeidet, was „nivellierend" auf die Oberfläche des Adsorbens einwirkt?

Die im folgenden mitgeteilten experimentellen Ergebnisse sollen Material für die Auffindung dieser Verfeinerungen liefern, für welche in den bisherigen theoretischen Arbeiten bereits zahlreiche Ansätze vorliegen. In einer späteren Mitteilung wollen wir auf die theoretische Auswertung dieses Materials selbst noch eingehen. Es wurde durchgeführt:

1. Die Messung der Adsorptionswärme von Argon an Kieselsäuregel.

2. Die Aufnahme von Isothermen und die Messung der Adsorptionswärme und der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme von Kohlensäure an Kieselsäuregel.

3. Messung der Adsorptionswärme von Stickstoff und Äthylen an Kieselsäuregel.

---

[1]) CHAPPUIS, WIED. Ann. Phys. **19**, 29. 1883. [2]) HOMFRAY, Z. physikal. Chem. **74**, 129. 1910. [3]) TITOFF, Z. physikal. Chem. **74**, 641. 1910. [4]) Zusammengefasst z. B. bei E. HÜCKEL, loc. cit. und bei O. BLÜH und N. STARK, Die Adsorption. Braunschweig 1929.

I. Die Versuchsmethodik.

1. Wir haben ein Metallcalorimeter konstruiert nach dem Vorbild dessen, das von MAGNUS[1]) beschrieben worden ist. Unser Calorimeter ist aus Silber angefertigt. Die Temperaturmessung erfolgt mit 20 hintereinandergeschalteten Thermoelementen. Die Spannungsänderung wird mit Hilfe eines DIESELHORST-Kompensators und Spiegelgalvanometers als Nullinstrument gemessen. Die Eichung des Calorimeters geschah nicht wie dort elektrisch, sondern durch Entwicklung einer bekannten Lösungswärme in dem Calorimeter. Die Zuführung der Gasmenge und ihre Messung erfolgte wie im nachfolgenden Abschn. 2 beschrieben.

Die Berücksichtigung der Fehlermöglichkeit bei der Bestimmung der adsorbierten Gasmenge bei der Eichung und bei der Bestimmung der Wärmetönung ergibt für die ganze Messung eine höchste Fehlermöglichkeit von etwa 2%. Dieses Calorimeter verwendeten wir zu Messungen bei den niedrigsten Belegungsdichten. Die Mehrzahl der nachstehend beschriebenen Messungen jedoch führten wir aus

2. nach der Methode von TAYLOR und BEEBE[2]).

Die Temperaturmessung erfolgt hier mit dem BECKMANN-Thermometer, die Eichung des Calorimeters elektrisch, die Messung des Gasdruckes mit Quecksilbermanometer und Mac Leod. Der Beschreibung der Methode durch TAYLOR ist folgendes hinzuzufügen: Wir führten bei einem Teil der Messungen das Gas mit Hilfe einer Gasbürette zu. Die in diesem Falle eingebrachte Wärmemenge durch Arbeitsleistung bei der Überführung des Gases wurde berücksichtigt. Später haben wir den Apparat so abgeändert, dass die adsorbierte Gasmenge in der üblichen Weise aus der Druckabnahme des Gases in einem Kolben von genau bekanntem Volumen berechnet wurde, aus dem es in das Calorimeter hineinexpandierte. Das Zuleitungsrohr von diesem Kolben in das Calorimeter haben wir in mehrfacher Windung um das Calorimeter herumgeführt, so dass es sich in dem mit Eis gefüllten Thermostaten befand und das Gas schon mit der Temperatur 0° in das Calorimeter eintrat. Sämtliche Volumina waren durch Auswiegen mit Wasser bzw. Quecksilber bestimmt worden. Über die Eichung des Calorimeters ist folgendes zu sagen: Zur Zuführung der elektrischen Energie benutzten wir einen 1 m langen Widerstandsdraht, der in

[1]) A. MAGNUS und W. KÄLBERER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **164**, 345. 1927.

[2]) TAYLOR und BEEBE, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 43. 1924.

vielfacher Windung in einem dünnwandigen Glasröhrchen in dem Calorimeterraum auf- und abgeführt war. An seinen Enden, dort wo er aus dem von dem Adsorptionsmittel gefüllten Raum heraustrat, waren dicke Kupferdrähte angelötet, die durch dickwandige Glasröhren nach aussen geführt und mit Picein eingekittet waren. Der Widerstand des Drahtes wurde vor und nach dem Anlöten der Kupferzuführung sorgfältig bestimmt. Er betrug bei den verschiedenen Apparaten, die wir im Laufe der Messungen benutzten, immer etwa 10 Ohm. Die Stromstärke wurde mit einem 10-Ohm-Instrument gemessen. In den einzelnen Messreihen folgte meist auf jede Gasmessung eine Eichung, mindestens aber auf jede zweite Gasmessung, da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass die Eichwerte des gefüllten Calorimeters im Laufe einer längeren Messreihe sich etwas änderten, wenn im Laufe der Reihe wiederholt erhitzt und entgast worden war. Die Eichwerte selbst schwankten um 2 bis 3%. Bei der Messung selbst wurde das Thermometer in Intervallen von 1 Minute abgelesen. Die Ermittlung der Abkühlungskorrektur erfolgte graphisch. Die Gasaufnahme ging in den meisten Fällen so schnell vor sich, dass der Druck mit Erreichen des Maximums der Temperatur konstant blieb. Stets war dies der Fall bei den niedrigen und mittleren Belegungsdichten, nur bei Kohlensäure bei hohen Belegungsdichten fand noch eine langsame fortgesetzte Gasaufnahme nach Erreichen des Temperaturmaximums statt, wodurch ein geringer Fehler entstehen kann. Auf Grund unserer Erfahrungen beträgt die Genauigkeit dieser Methode etwa 5%. Sie ist, wie sich zeigen wird, für die niedrigsten Belegungsdichten nicht hinreichend, liefert aber im Gebiet mittlerer und hoher Belegungsdichten gute Werte.

II. Die Adsorption von Argon an Kieselsäuregel.

Die Formel (1) für die „verdünnte" Adsorption ergibt logarithmisch dargestellt:

$$\ln \frac{N_{\text{ads}}}{C_{\text{gas}}} = \frac{\varepsilon}{kT} + \ln O\delta \tag{2}$$

bzw.

$$\ln \frac{A}{P} = \frac{Q}{RT} + \ln O\delta. \tag{3}$$

Bei der Berechnung der Adsorptionswärmen Q aus dieser Formel erhält man für Argon an Kieselsäuregel im linearen Gebiet der Adsorption 2500 cal, wenn man die Isothermen zugrunde legt, die wir in der I. Mitteilung gebracht haben. Wir haben zunächst an einer

Tabelle 1. Adsorption von Argon an SiO_2-Gel bei 0°.

Nr.	P_a	P_e	A_c	A_m	Q_d	Q_i	Bemerkungen
1	0	229	0·47	21·0	—	2470	
2	0	463	1·04	46.5	—	2650	
3	0	469	1·08	48·3	—	2760	
4	0	447	1·01	45·1	—	3045	
5	0	463	1·04	46·5	—	2920	
6	463	153	0·69	30·8	3095	—	Desorption
7	153	51	0·23	10·3	2720	—	„

Probe der gleichen Kieselsäure, wie sie zur Aufnahme der Isothermen von Argon verwendet worden war, die Adsorptionswärme im Glascalorimeter gemessen. Dabei ist zu bemerken, dass an dieser Kieselsäureprobe vorher eine Reihe von Messungen mit CO_2 ausgeführt worden war. Die Angabe, ob und welches Gas vor einer Messung adsorbiert wurde, ist, wie später noch erörtert werden wird, unerlässlich. In der Tabelle 1 sind die Versuchsresultate angeführt. Darin ist in der ersten Spalte die Versuchsnummer angegeben, in der zweiten unter P_a der bei diesem Versuch im Calorimeter herrschende Anfangsdruck, unter P_e der bei Beendigung der calorimetrischen Messung im Calorimeter herrschende Enddruck, in der vierten Spalte unter A_c die von 1 g Adsorbens bei dem jeweiligen Enddruck insgesamt adsorbierte Gasmenge in Kubikzentimeter (bei den Desorptionsversuchen die bei dem Enddruck an dem Adsorbens noch adsorbierte Gasmenge), in der fünften Spalte unter A_m die adsorbierte Gasmenge in Mikromol, in der sechsten Spalte unter Q_d die differentielle Adsorptionswärme, schliesslich unter Q_i in der siebenten Spalte die integrale Adsorptionswärme. Es wurde nun in den Versuchen Nr. 1 bis 5, jeweils vom Druck Null ausgehend, Argon adsorbiert, wobei zwischen je zwei Versuchen ein 2stündiges Abpumpen bei 200° erfolgte. Man sieht, dass die molare Adsorptionswärme bei dem ersten Versuch 2470 cal beträgt. Mit Wiederholung der Argonbeladung und -entladung steigt die Adsorptionswärme an, um schliesslich in der Gegend von 3000 cal annähernd konstant zu werden (vgl. Versuch Nr. 4, 5 und 6). Wir haben ferner einige Versuche zur Messung der Desorptionswärme gemacht, indem wir aus dem Adsorptionsgefäss in ein Vakuum von genau bekanntem Volumen expandieren liessen. Dabei wurden die Werte der Versuche Nr. 6 und 7 erhalten. Die Isothermen dieser Messungen sind in der Fig. 1 dargestellt.

Eine zweite Versuchsreihe mit Argon an Kieselsäuregel gleicher Art haben wir mit dem Silbercalorimeter ausgeführt. Sie wird durch

Tabelle 2. Argon an SiO_2-Gel bei 0°.

Nr.	P_a	P_e	A_c	A_m	Q_i
8	0	103·9	0·25	11·2	2890
9	0	147·2	0·34	15·2	3102
10	0	206·9	0·47	21·0	3194
11	0	500·5	1·09	48·7	3295

die Tabelle 2 veranschaulicht; ausserdem sind die Werte in das $\frac{A}{P}$-Diagramm der Fig. 1 eingetragen. Dieser Reihe ging wiederholte Beladung und Entladung des Adsorbens mit Argon vorher. Die Werte

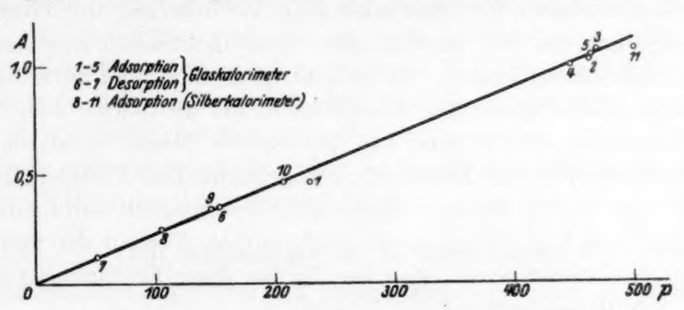


Fig. 1. Argonisotherm bei 0° an Kieselsäuregel; P in Millimeter Hg, A in Kubikzentimeter pro 1 g.

stellen alle integrale Wärmen vor, sind also jedesmal vom Druck Null ansteigend gemessen. Zwischen je zwei Messungen liegt ein kurzes Abpumpen unter Erhitzen auf 200°. Die Unsicherheit der Werte

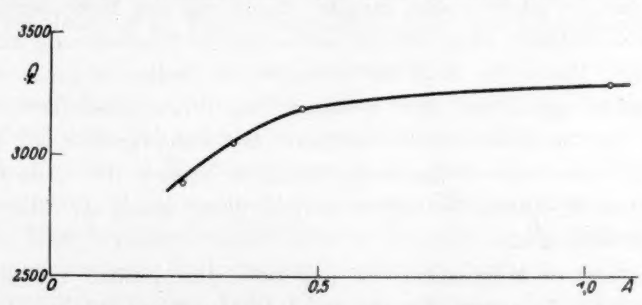


Fig. 2. Adsorptionswärme von Argon an Kieselsäuregel.

Nr. 9 und 10 ist hier etwas grösser als die der Werte Nr. 8 und 11. Man sieht in Fig. 2, dass die Adsorptionswärme mit steigender Belegungsdichte etwas ansteigt. Wenn man die Adsorptionsisotherme in

Fig. 1 betrachtet, so findet man, dass sämtliche Punkte, bei denen die Adsorptionswärme gemessen worden ist, noch im streng linearen Gebiet der Isotherme liegen. Die zu den beiden calorimetrischen Messungsreihen gehörigen Isothermen sind fast identisch. Bei der Betrachtung der direkt gemessenen Adsorptionswärmen fällt auf, dass die integralen Wärmen der Versuche Nr. 2, 3 und 4 nach jedem Entgasen ansteigen, obgleich sich die Messung stets über das gleiche Druckgebiet erstreckt. Wir fanden 2650 cal bei Messung Nr. 2, 3045 cal bei Messung Nr. 4, eine Abweichung, die sicher weit ausserhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt. Es hat den Anschein, als ob jedes neue Beladen und Entladen eine Veränderung der Oberfläche zur Folge hat, die sich in dem nicht unbeträchtlichen Ansteigen der Adsorptionswärme äussert. Es ist sehr interessant und auffällig, dass sich diese Veränderung des Adsorbens in der Isotherme selbst nicht oder jedenfalls nur in sehr viel geringerem Masse kundgibt. Wir werden noch öfter der Erscheinung begegnen, dass Erhitzen des Adsorbens sich in den Adsorptionswärmen, besonders in den niedrigsten Druckgebieten bemerkbar macht, während der Verlauf der Isotherme weniger beeinflusst wird. Man könnte für diese Erscheinung an folgende Erklärung denken:

Durch die wiederholte Beladung und Entladung werden sehr wenige, aber sehr aktive Stellen freigelegt, deren Wirkung zwar bei der Messung der Adsorptionswärme sich bemerkbar macht, bei der Messung der adsorbierten Menge aber wegen der geringen Zahl verschwindet. Man kann abschätzen, wie gross die Adsorptionswärme solcher aktiver Stellen sein müsste, damit sie das Mehr der Adsorptionswärme erklärt, ohne in der Isotherme in Erscheinung zu treten und findet: Wenn die Zahl der hochaktiven Stellen so gross ist, dass pro Gramm Adsorbens nur 0·01 cm^3 an ihnen adsorbiert werden können, was in diesem Falle unterhalb der Fehlergrenze der Bestimmung der adsorbierten Gasmenge liegt, so müsste ihre Adsorptionswärme etwa 60000 cal betragen, um die hohe integrale Adsorptionswärme zu erklären.

Eine andere Möglichkeit ist folgende: Der Faktor $O\delta$ der Gleichung (1), der in erster Annäherung als Repräsentant des dem einzelnen adsorbierten Molekül zur Verfügung stehenden Phasenvolumens auftritt und in dieser einfachen Form nur unter gewissen, in der I. Mitteilung erörterten Voraussetzungen zu Recht besteht, kann ebenfalls durch wiederholte Beladung und Entladung beeinflusst werden.

Wenn er verkleinert wird, so könnte er in der Isotherme das Ansteigen des Exponentialfaktors über einen gewissen Bereich kompensieren, so dass man in der Isotherme keine Veränderung merkt, obwohl die Adsorptionswärme ansteigt. Eine genauere Diskussion dieses Phasenvolumfaktors wird später erfolgen.

Wir finden also bei Argon an Kieselsäure eine Diskrepanz zwischen Berechnung und Messung insofern, als aus den Isothermen eine Adsorptionswärme von 2500 cal berechnet wird, während die Messung ergibt, dass die Werte zwischen 2500 und 3300 cal liegen. Es ist aber zu bemerken, dass die Aufnahme der Argonisothermen und die Messungen der Adsorptionswärmen an drei verschiedenen Proben des gleichen Kieselsäuregels gemacht wurden. Die Oberflächen der Gele, die schonend behandelt worden sind, sind ausserordentlich labile Gebilde, ihre Strukturfeinheiten sind zwar erfassbar, aber nicht mit Sicherheit reproduzierbar, wie das Ansteigen der Adsorptionswärme mit der Entgasungsdauer deutlich zeigt.

III. Kohlensäure an Kieselsäuregel.

Bei den Messungen von CO_2 an Kieselsäuregel sind vier Versuchsgruppen zu unterscheiden:

1. Die Aufnahme der Isothermen.
2. Die Messung der Adsorptionswärme bei den niedrigsten Belegungsdichten, die mit dem Silbercalorimeter ausgeführt wurde.
3. Die Messung der Adsorptionswärme bei den höheren Belegungsdichten, die im Glascalorimeter ausgeführt wurde.
4. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme.

1. Die Isothermen.

Bei der Untersuchung der Aufnahme von CO_2 durch Kieselsäuregel bei den niedrigsten Drucken erhält man Isothermen, die zum Teil schon in der I. Mitteilung dargestellt sind. Sie sind vielfach bei den niedrigsten Belegungsdichten aus dem Nullpunkt hervorgehende Gerade. Man begegnet andererseits aber auch häufig Fällen, wo die Isothermen aus dem Nullpunkt mit mehr oder weniger starker Krümmung hervorgehen, um dann über ein grösseres Druckintervall als Gerade zu verlaufen (siehe ebenfalls die I. Mitteilung). Der Übersicht halber sind die CO_2-Isothermen bei 0° der Fig. 2 und 3 der I. Mitteilung in Fig. 3 nochmals dargestellt[1]). Die Krümmung kann als ein

[1]) Im folgenden sind die drei Sorten von Kieselsäuregel mit den Ziffern I, II und III bezeichnet.

Zeichen für die Anwesenheit von Stellen höheren Adsorptionspotentials, wie früher ausgeführt wurde, gedeutet werden.

Das logarithmische Diagramm der Fig. 7 der I. Mitteilung liefert die Adsorptionswärmen von CO_2 an den drei Kieselsäuregelen, und zwar berechnet man bei Anwendung der Verbindungslinien der Punkte für 1/273 und 1/348

für die Kieselsäure	I	6005 cal
„ „ „	II	6514 „
„ „ „	III	6218 „

Nun weicht aber in dem logarithmischen Diagramm der Punkt für 1/273 stark von der durch die Punkte bei höherer Temperatur in ihrer Richtung festgelegten Geraden ab, aus Gründen, die schon früher

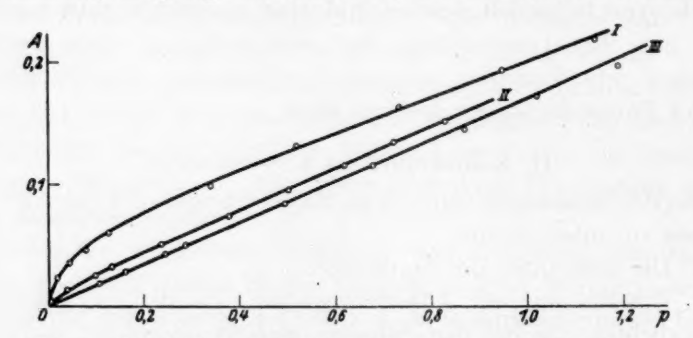


Fig. 3. CO_2-Isothermen bei 0° an Kieselsäuregel I, II und III. P und A wie in Fig. 1.

dargelegt worden sind. Die logarithmische Kurve zeigt also zwischen 273° und 348° (abs.) eine Krümmung. Die so errechneten Werte für Q stellen daher die mittlere Adsorptionswärme zwischen $T = 273°$ und $T = 348°$ dar. Zur Berechnung der wahren Adsorptionswärme bei 273° (abs.) müssen Isothermen herangezogen werden, die in der Nähe von $T = 273°$ liegen, weil nur so die wahre Neigung der Geraden im Punkt 1/273 bestimmt werden kann. Wir haben also eine Isothermenschar bei acht Temperaturen zwischen 273° und 348° (abs.) gemessen. Die Isothermen sind sämtlich vom Typus der Kieselsäure III, d. h. sie gehen als Gerade aus dem Nullpunkt hervor. Die Fig. 4 zeigt die Darstellung dieser Isothermen im logarithmischen Diagramm, wobei durch Kreise die Punkte der Isothermenschar der Kieselsäure III (Fig. 2, I. Mitteilung) dargestellt sind, während die Kreuze die neuen Punkte wiedergeben. Man sieht, dass sich die neuen Punkte gut in

die alte Kurve einfügen. Berechnet man nun aus den Isothermen für 273° und 283° (abs.) die Adsorptionswärme, so ergibt sich $Q = 7200$ cal. Die Adsorptionswärme aus den Isothermen für $T = 348°$ und $T = 423°$ berechnet, ergibt ein mittleres Q zwischen diesen beiden Temperaturen, und zwar für Gel II zu 5907 cal, für Gel III zu 5370 cal. Die Adsorptionswärme im linearen Gebiet nimmt also von 273° bis 348° (abs.) für die Kieselsäure III um etwa 1800 cal ab. Wir haben auch versucht, die Adsorptionswärmen an dieser Kieselsäure III bei höherer Temperatur direkt zu messen, wovon in einem späteren Abschnitt die Rede sein wird.

Für eine Kieselsäure mit linearer Anfangsadsorption berechnen wir demnach im Gebiet der niedrigsten Belegungsdichten 7200 cal molare Adsorptionswärme für CO_2 bei $T = 273°$. Natürlich kann nur dieser Betrag der Wärmetönung aus den zwei nahe bei $T = 273°$ gemessenen Isothermen mit den direkt bei 273° (abs.) gemessenen verglichen werden. Bei den Kieselsäuren, welche in der Nähe des Nullpunktes einen merklich steileren Anstieg zeigen, auf den ein längeres geradliniges Stück folgt, kann man unter Vernachlässigung dieses Anstieges das geradlinige Stück der Isotherme für die Berechnung der Adsorptionswärme für die entsprechenden Belegungsdichten zugrunde legen. In dieser Weise haben wir die Isothermen der Kieselsäuren I und II, wie sie in Fig. 3 gezeigt sind, benutzt und die schon oben angeführten Werte 6005 cal und 6514 cal berechnet, die sich aber aus oben genannten Gründen niedriger als die wahre Adsorptionswärme bei $T = 273°$ ergeben. Man bekommt auf diese Weise das Adsorptionspotential für jenen weitaus grösseren Teil der Oberfläche, der nach Absättigung eines kleineren Teils hohen Potentials mit annähernd konstantem Potential adsorbiert.

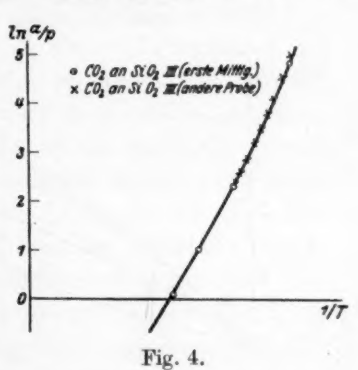


Fig. 4.

So viel über die Isothermen bei den niedrigsten Belegungsdichten, d. h. bei Drucken bis zu 1 mm. Die Fig. 5 gibt die Fortsetzung der Isothermen der Fig. 3 in einem mittleren Druckgebiet bis 50 mm wieder; dabei ist in Fig. 5 auch die Wirkung langen Erhitzens bei 300° durch Eintragung der nach dieser Behandlung aufgenommenen Isothermen wiedergegeben. Man sieht, die Isotherme der Kieselsäure II

ist zunächst stark konvex gegen die Druckachse gekrümmt, die der Kieselsäure III ebenfalls, wenn auch weniger stark. Die Kieselsäure I dagegen, die von den Herstellern als weitporig bezeichnet wird, zeigt nichts dergleichen. Starkes Erhitzen bringt diese Krümmung der Isothermen zum Verschwinden, merkwürdigerweise aber so, dass die adsorbierte Menge für gleiche Drucke erhöht wird. Wir glauben, dass wir in diesem Verhalten der Isothermen der Gele II und III ein Zeichen von Kondensation vor uns haben, trotz der niedrigen Drucke, bei denen wir uns an den fraglichen Stellen der Isothermen befinden. Dabei soll unter Kondensation nicht die Bildung einer flüssigen Phase

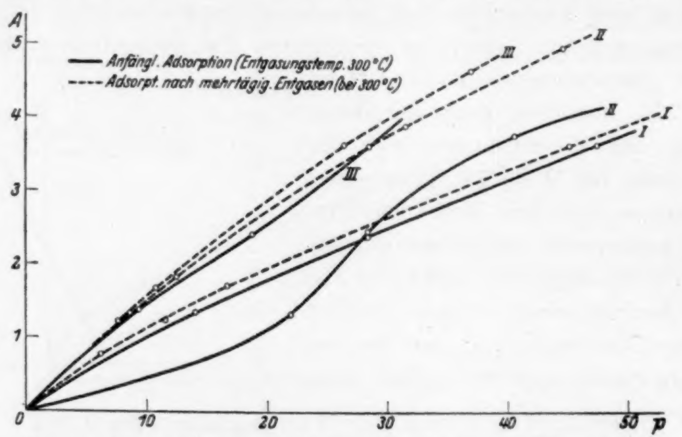


Fig. 5. CO_2-Isothermen bei 0° an Kieselsäuregel I, II und III.

verstanden werden, sondern lediglich die Tatsache, dass zwei oder mehrere Moleküle aus irgendeinem Grunde — also etwa unter dem Zwang eines erhöhten Adsorptionspotentials in einer Kapillare — sich soweit nähern, dass die VAN DER WAALSschen Attraktionskräfte zwischen ihnen wirksam werden (Schwarmbildung). Ausserdem kann man sich auch leicht eine Vorstellung davon machen, dass das Erhitzen kapillare Räume zum Verschwinden bringt, und dass gleichzeitig die adsorbierende Oberfläche vergrössert wird, so dass sich der Verlauf der beiden Isothermen für Gel II ergibt. Wir stellen uns ähnlich wie PATRIK vor, dass kapillare Räume von molekularen Dimensionen an den Berührungsstellen der kolloiden Teilchen des Kieselsäuregels entstehen. An solchen kapillaren Räumen von molekularen Dimensionen ist nach MAGNUS[1]) ein erhöhtes Adsorptionspotential zu erwarten.

[1]) A. MAGNUS, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 155, 220. 1926.

Durch Schrumpfung der Teilchen beim Erhitzen werden diese kapillaren Räume erweitert und infolge des starken Absinkens des Adsorptionspotentials mit der Entfernung von der Wand wird die Kapillarwirkung aufgehoben. Gleichzeitig werden nun Oberflächen, die vorher der adsorptiven Betätigung durch Einschluss in den kapillaren Raum entzogen waren, freigelegt und adsorptiv wirksam. Die Messung der Adsorptionswärmen wird für das Auftreten der Kapillarkondensation in diesem Gebiet weitere Belege bringen. Es ist allerdings nicht möglich, unter Zugrundelegung der Lord KELVINschen Formel den Radius der Kapillaren zu berechnen, da man zu Radien kommen würde, die weit unter molekularen Dimensionen liegen, aber nach neueren amerikanischen Arbeiten[1]) muss man annehmen, dass die Dampfdruckerniedrigung in Kapillaren grösser ist, als sie sich nach dieser Formel darstellt.

Der Verlauf der Isothermen über das ganze Druckgebiet bis 600 mm, wie sie sich bei den calorimetrischen Messungen ergeben haben, zeigt, dass die engporige Kieselsäure III am stärksten adsorbiert, dann folgt in nahem Abstand II, während die weitporige I stark zurückbleibt. Von einer bildlichen Wiedergabe dieser Isothermen haben wir abgesehen. Man bemerkt in der Isotherme III zwischen 200 und 300 mm ebenfalls eine konvexe Krümmung gegen die Druckachse. Hier liegt also ein neues Gebiet kapillarer Kondensation, das bei der Messung der differentiellen Adsorptionswärme sich gleichfalls äussert. Es folgen hier noch einige Messreihen, aus denen der Zusammenhang zwischen der Vorbehandlung des Adsorbens und den Adsorptionserscheinungen noch deutlicher erkennbar wird; bei Kohle ist er übrigens schon untersucht worden[2]). Die Fig. 6 und 7 zeigen die Adsorptionsisothermen von CO_2 für 1 g SiO_2-Gel bei 0° (daneben auch eine Isotherme bei 10° C) in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur. Man sieht in Fig. 6 bei den niedrigsten Drucken bis etwa 2 mm eine deutliche Zunahme der Adsorption mit steigender Entgasungstemperatur, während die entsprechenden Isothermen für höhere Drucke den umgekehrten Effekt, nämlich eine Abnahme der Adsorption, deutlich erkennen lassen. Eine Erklärung für diese verschiedene Wirkung des starken Erhitzens ergibt sich leicht, wenn man sich vor Augen hält, dass die Veränderungen, die in der Gelstruktur und in der Geloberfläche beim Erhitzen eintreten, von verschiedener Art sein können.

---

[1]) SHERESHEFSKY, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2966. 1928. [2]) A. MAGNUS und L. CAHN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **155**, 205. 1926.

Es können einerseits Gasreste entfernt und dadurch Stellen höheren Adsorptionspotentials — „aktive Stellen" — freigelegt werden, andererseits aber auch aktive Stellen durch Sinterung zerstört werden. Ebenso können kapillare Räume freigelegt oder zerstört und verschlossen werden.

Diese verschiedenen Veränderungen der Oberfläche verlaufen meistens nebeneinander, wobei sie sich überlagern und mehr oder weniger in ihrer Wirkung auf die Adsorption kompensieren.

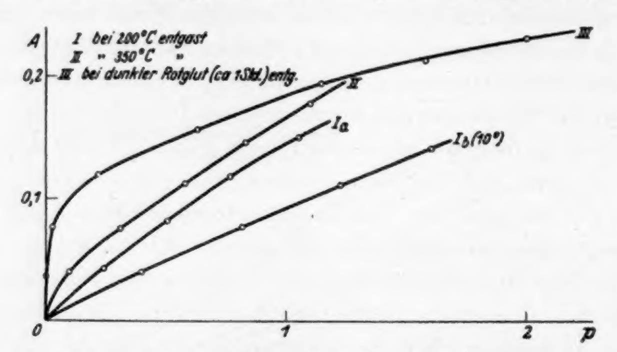


Fig. 6. CO_2-Isothermen bei 0° an Kieselsäuregel.

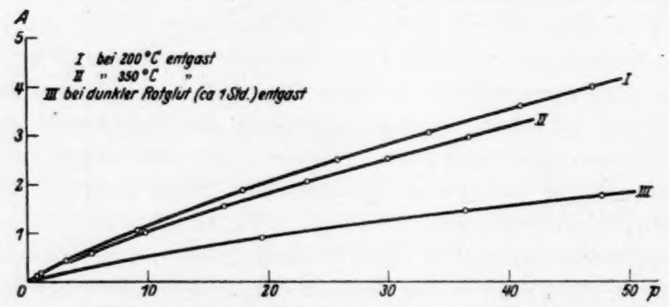


Fig. 7. CO_2-Isothermen bei 0° an Kieselsäuregel (höhere Drucke).

2. Messung der Adsorptionswärme von CO_2 an Kieselsäuregel.

a) Bei niedriger Belegungsdichte.

Die Messungen wurden im Silbercalorimeter ausgeführt. An einer Probe von der Art der Kieselsäure III wurden folgende Werte gemessen (Tabelle 3). Das Druckgebiet, innerhalb dessen die drei Messungen liegen, erstreckt sich von 0 bis 2 mm. Die drei Werte für die differentielle Adsorptionswärme zeigen eine leichte Abnahme mit steigender Belegungsdichte. Die aus den Messungen sich ergebende

Tabelle 3. CO_2 an SiO_2-Gel bei 0°.

Nr.	P_a	P_e	A_e	A_m	Q
1	0	0·3315	0·0661	2·95	7170
2	0·3315	0·9876	0·1848	8·25	7035
3	0·9876	1·9449	0·3517	15·70	6970

Isotherme zeigt die Fig. 8 (Isotherme a); sie ist in erster Annäherung als Gerade anzusehen, die aus dem Nullpunkt hervorgeht. Genaue Betrachtung zeigt, dass eine leichte Krümmung gegen die Abszissenachse vorliegt, die in Übereinstimmung steht mit der leichten Ab-

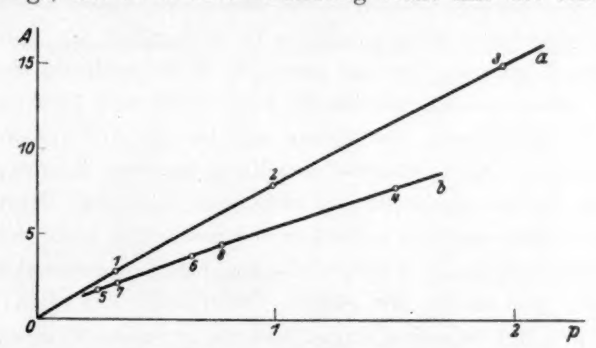


Fig. 8. Isothermen zu den kalorimetrischen Messungen der Tabellen 3 und 4.

nahme der Adsorptionswärme. Der erste Wert von 7170 cal kommt dem oben für die gleiche Art von Kieselsäure aus den Isothermen berechneten von 7200 cal recht nahe; einen Anfangswert von 7280 cal hat auch der eine von uns in einer früher veröffentlichten Arbeit[1]) an einer anderen Kieselsäure im linearen Gebiet ermittelt.

Tabelle 4. CO_2 an SiO_2-Gel bei 0°.

Nr.	P_a	P_e	A_e	A_m	Q
4	0	1·5027	0·1643	7·334	7630
5	0	0·2625	0·0351	1·568	10490
6	0·2625	0·6519	0·0784	3·501	7230
7	0	0·3420	0·0444	1·981	7940
8	0·3420	0·7775	0·0914	4·080	7050

Eine zweite Probe derselben Kieselsäure mit anscheinend gleicher Vorbehandlung (entgast bei 300°) lieferte die Werte der Tabelle 4 und

[1]) A. Magnus und W. Kälberer, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **164**, 345, 357. 1927.

die Isotherme b der Fig. 8. Während, wie oben schon ausgeführt, die Isotherme a fast geradlinig aus dem Nullpunkt hervorgeht, steigt die Isotherme b steiler aus dem Nullpunkt an, um später in ein langes, nahezu geradliniges Stück überzugehen. Es deutet also schon die Isotherme b auf eine gewisse Inhomogenität der Oberfläche dieser Kieselsäureprobe hin. Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung der gemessenen Adsorptionswärmen (Tabelle 4). Die Werte lassen einen deutlichen Abfall der Adsorptionswärme mit zunehmender Belegungsdichte erkennen. Dem entspricht es auch, dass die differentiell gemessenen Versuche Nr. 6 und 8, bei denen der Anteil der mit hohem Potential adsorbierten Gasmenge nicht inbegriffen ist, gute, zu dem errechneten Wert von 7200 cal passende Mittelwerte darstellen. Insbesondere weisen die hohen Werte von 10500 und 7900 cal deutlich auf das Vorhandensein von Stellen mit hohem Adsorptionspotential hin. Wenn man die Isotherme geradlinig bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse verlängert, so sieht man, dass 0·43 Mikromol ohne merkbare Drucksteigerung mit hoher Wärmetönung adsorbiert werden; diese müsste sich unter Zugrundelegung einer molaren Adsorptionswärme von 7200 cal an der glatten Oberfläche, auf etwa 15000 bis 20000 cal pro Mol belaufen, damit sich die gemessenen integralen Adsorptionswärmen ergeben.

b) Messung der Adsorptionswärme bei höheren Belegungsdichten.

Diese Messungen wurden im Glascalorimeter ausgeführt. Eine Probe der Kieselsäure II wurde vorsichtig entgast, mit CO_2 vorbehandelt und wieder schonend entgast. Sie ergab dann die Werte der Tabelle 5. Der erste Wert bei der niedrigsten Belegungsdichte gemessen, ist etwas höher als die folgenden. Die Adsorptionswärme fällt von 6940 cal bei einem Gleichgewichtsdruck von 8 mm und einer Belegungsdichte von 33 Mikromol pro Gramm auf 6420 cal bei einem Druck von 164 mm und einer Belegungsdichte von 563 Mikromol. Wir befinden uns bei der Belegungsdichte der ersten Messung schon nicht mehr im linearen Gebiet der Adsorption. Wir hatten früher bei der Kieselsäure von der Art III (siehe Fig. 3) 7200 cal aus zwei nahe bei $T = 273°$ liegenden Isothermen berechnet und wir messen hier in geringer Entfernung vom linearen Gebiet 6940 cal. Für das lineare Gebiet ergibt sich, falls keine oder nur sehr wenige aktive Stellen vorhanden sind, bei Extrapolation auf $p = 0$ eine Adsorptionswärme von

Tabelle 5. CO_2 an SiO_2-Gel II.

Nr.	P_a	P_e	A_e	A_m	Q_d
1	0	8·0	0·74	33	6940
2	8·0	16·4	1·80	80	6650
3	14·7	24·6	2·80	125	6690
4	22·7	38·4	4·27	190	6590
5	38·4	72·7	7·30	324	—
6	72·7	87·7	8·23	366	6450
7	87·7	141·7	11·72	521	—
8	141·7	164·4	12·66	563	6420

Tabelle 6. CO_2 an SiO_2-Gel II.

Nr.	P_a	P_e	A_e	A_m	Q_d
1	0	10·5	1·41	63	6530
2	8·9	19·1	2·29	102	6990
3	17·0	36·0	3·5	151	6750
4	30·6	44·2	4·55	203	6810
5	44·2	98·7	8·99	400	—
6	98·7	120·4	10·10	450	6500
7	120·4	180·6	13·35	596	—
8	180·6	206·9	14·36	642	6400
9	206·9	279·0	17·65	788	—
10	279·0	315·2	18·7	835	6240
11	315·2	401·3	21·8	973	—
12	401·3	441·7	22·8	1017	6050
13	441·7	537·6	24·2	1080	—
14	537·6	584·3	25·0	1116	5740
15	584·3	667·1	26·9	1202	—
16	667·1	735·4	28·1	1254	5880

etwa 7200 cal. Mit der gleichen Calorimeterfüllung wurden nun wiederholt Messungen mit Stickstoff gemacht und nach Abpumpen des Stickstoffs bei 200° eine zweite Messreihe mit CO_2 aufgenommen, die in der Tabelle 6 wiedergegeben ist. Am Anfang bei den niedrigsten Belegungsdichten sind kleine Veränderungen eingetreten. Der erste Wert mit 6530 cal ist etwas niedriger als die folgenden mit 6990 cal. Auch hier käme man unter Vernachlässigung dieses ersten Wertes bei Extrapolation im Gebiet linearer Adsorption auf einen ähnlichen Wert wie vorher.

Im übrigen Verlauf liegen die Werte ganz ähnlich wie bei der ersten Reihe. Die Reihe ist durchgemessen bis zu einer Belegungsdichte von 1250 Mikromol pro Gramm bei einem Gleichgewichtsdruck von 735 mm und einer differentiellen Adsorptionswärme von 5880 cal. Die differentielle Adsorptionswärme hat sich also gegenüber der ersten Reihe durch die wiederholte Beladung und Entgasung wenig verändert. Auch ein 12stündiges Erhitzen auf 300°, das zwischen der ersten und

zweiten Messreihe vorgenommen wurde, hat keine wesentliche Veränderung bewirkt. Die Isotherme ist in ihrer Lage nicht verschoben worden. Die Kieselsäure II erwies sich also in ihren Adsorptionseigenschaften in dem Gebiet relativ niedriger Belegungsdichte, d. h. in dem Druckgebiet von 8 bis 40 mm als empfindlich, von 40 bis 700 mm als unempfindlich gegen Erhitzen, d. h. die adsorbierte Menge und die Adsorptionsenergie sind wenig verändert, wenn man sich im Gebiet höherer Belegungsdichten befindet. Auf dieses Verhalten hatten wir schon bei der Besprechung der Isothermen hingewiesen.

Tabelle 7. CO_2 an SiO_2-Gel III.

Nr.	P_a	P_e	A_m	A_e	Q_d
1	1·5	12·5	1·69	75	7200
2	11·0	19·0	2·76	123	8020
3	19·0	33·1	4·42	197	7580
4	32·1	43·2	5·50	245	7380
5	41·8	94·3	11·00	490	—
6	94·3	117·3	12·38	552	7320
7	114·8	135·8	13·71	611	7200
8	131·8	157·7	15·25	680	7200
9	157·7	211·3	19·07	848	—
10	211·3	246·6	20·70	920	7030
11	239·1	260·6	21·65	963	7230

Wesentlich andere Verhältnisse liegen bei der Kieselsäure III vor, von der auch die Probe stammt, mit der die Messungen bei den niedrigsten Belegungsdichten im Silbercalorimeter ausgeführt worden waren. Die Kieselsäure III ist technisch als „engporig" bezeichnet. Die erste Versuchsreihe (Tabelle 7) ist nach 3stündigem Erhitzen auf 270° ohne vorhergehende CO_2-Beladung gemacht. Zunächst sieht man, dass alle Werte etwa 1000 cal höher liegen als bei der Kieselsäure II. Wir haben eine Probe der Kieselsäure vor uns, für die wir aus den Isothermen eine Adsorptionswärme von 7200 cal bei 0° berechnet und bei den niedrigsten Belegungsdichten im Silbercalorimeter auch gemessen hatten. Auch in dieser Messreihe ist der erste Wert bei niedrigster Belegungsdichte, die aber hier bereits nicht mehr im linearen Gebiet liegt, 7200 cal. Dieser erste Wert ist auch hier niedriger gefunden worden, als die unmittelbar darauf folgenden, welche, bei 8020 cal beginnend, langsam bis auf 7000 cal abfallen.

Tabelle 8 zeigt eine zweite Messreihe an einer anderen Probe der gleichen Kieselsäure. Auch hier fand keine Vorbehandlung mit CO_2 statt, das Gel wurde lediglich vorsichtig bei 270° entgast. Der erste

Tabelle 8. CO_2 an SiO_2-Gel III.

Nr.	P_a	P_e	A_c	A_m	Q_d
1	0	5·5	0·53	23	6180
2	5·5	17·3	1·54	59	7230
3	13·8	29·8	2·40	107	7710
4	24·1	36·1	3·50	156	7700
5	33·9	41·4	4·10	182	7940
6	38·6	43·4	4·90	218	—
7	43·3	63·4	6·50	289	7080
8	56·1	68·8	7·40	330	7180
9	64·6	82·6	8·60	384	6970
10	82·6	89·6	9·88	441	—
11	89·6	117·1	11·52	514	6570

Tabelle 9. CO_2 an SiO_2-Gel III.

Nr.	P_a	P_e	A_c [2]	A_m	Q_d
1	0	10·3	1·22	54·4	6700
2	10·3	21·4	2·50	111·6	6450
3	19·9	30·9	3·60	160·9	6540
4	29·3	44·8	5·00	223·3	6650
5	43·7	60·9	6·46	288·7	6590
5a	58·2	67·3	7·28	325·2	—
6	67·3	85·4	8·80	393·1	6650
6a	81·4	113·3	11·40	509·5	—
7	113·3	134·2	12·43	555·0	6640
7a	122·3	234·5	17·23	770·0	—
8	234·5	269·3	18·35	820·0	7220
8a	247·8	318·8	22·12	988·5	—
9	318·5	353·2	23·0	1027	7320
9a	344·5	404·4	26·9	1202	—
10 [1]	403·6	460·3	28·0	1251	6320
10a	425·6	494·4	30·1	1345	—
11	494·4	553·1	31·3	1398	6260

Wert der Reihe liegt recht niedrig bei 6180 cal, dann erfolgt ein ausgeprägtes Ansteigen bis auf etwa 8000 cal bei 180 bis 190 Mikromol pro Gramm. Von da ab fällt die differentielle Adsorptionswärme wieder bis auf 6570 cal bei 514 Mikromol und 117 mm Druck. Nach wiederholter Adsorption von Stickstoff wurde die Probe 16 Stunden auf 300° im Vakuum erhitzt und dann anschliessend die Messreihe der Tabelle 9 mit CO_2 aufgenommen. Nun war die Adsorptionswärme

[1]) Die Messungen 10, 10a und 11 besitzen eine grössere Ungenauigkeit, weil bei ihnen die Adsorptionsgeschwindigkeit schon geringer ist als am Anfang. Die gemessenen Wärmetönungen sind etwas zu klein. [2]) Die unter A_c eingetragenen Werte sind die bei Beendigung der Wärmemessung adsorbierten Gasmengen. Die Isotherme ist nach den Gleichgewichtswerten, die bei den höheren Drucken etwas grösser sind, gezeichnet.

bis zu einer Belegungsdichte von etwa 350 Mikromol stark erniedrigt. Bei einer Belegungsdichte von etwa 700 Mikromol beobachtet man einen deutlichen Anstieg der differentiellen Adsorptionswärme von 6600 auf 7300 cal. Dieses Maximum in der Adsorptionswärme entspricht einer Belegungsdichte, bei der in der Isotherme eine deutliche Wendung eintritt, von dem allmählichen Übergang zur Sättigung zu erneutem verstärktem Ansteigen. Hier haben wir also zweifellos Kapillarkondensation vor uns. Auch die bei geringer Belegungsdichte an anderen Proben dieser Kieselsäure auftretenden Maxima in der Adsorptionswärme, von denen oben schon die Rede war, möchten wir auf Kapillarkondensation zurückführen. Dort konnten wir allerdings die Wendepunkte in den Isothermen nicht deutlich feststellen, wenigstens nicht in den unmittelbar bei den Messungen der Adsorptionswärme erhaltenen Isothermen. In anderen Isothermen der gleichen Kieselsäure aber treten sie auf, wie schon früher hervorgehoben worden ist. Wir können sagen: Das Kieselsäuregel III besitzt eine Feinstruktur mit Poren von zwei verschiedenen Weiten, die eine Art mit sehr kleinem Radius wird schon durch längeres Erhitzen auf 300° zerstört, die andere mit etwas grösserem Radius bleibt dabei noch erhalten. Bei dem Kieselsäuregel II ist zwar ebenfalls eine Porenstruktur vorhanden, sie ist aber weniger fein wie bei III.

Tabelle 10. CO_2 an SiO_2-Gel I.

Nr.	P_a	P_e	A_r	A_m	Q_d
1	0	23·4	2·03	90·7	6780
2	21·8	44·7	3·44	153·7	6470
3	40·3	73·7	5·22	233·2	6450
4	69·6	109·1	6·90	308·3	6240
5	109·1	137·1	8·58	483·3	—
6	137·1	197·8	10·58	473	6080

Das dritte der untersuchten Kieselsäuregele (I) wird technisch als „weitporig" bezeichnet (Tabelle 10). Die Adsorptionswärme für CO_2 fällt hier von 6780 cal bis 6080 cal bei hoher Belegungsdichte; Anzeichen von Kapillarkondensation treten nirgends auf; die 0°-Isotherme liegt bei den höheren Drucken weit unter der für Kieselsäuregel II und III. Das Gel ist weniger empfindlich gegen Erhitzen, da eine Feinporenstruktur, die beim Erhitzen Schaden leiden könnte, nicht vorhanden ist. Die Struktur des Gels ist so, dass Poren von den verschiedensten Radien nebeneinander vorkommen.

3. Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme.

Wie oben erwähnt, berechneten wir für eine Probe der Kieselsäure III mit normaler Oberfläche im linearen Gebiet für 0° eine molare Adsorptionswärme von 7200 cal, für 75° 5370 cal, also eine Differenz von etwa 1800 cal pro 75°. Wir haben versucht, die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme direkt zu messen. Wir benutzten dazu wiederum das Glascalorimeter in einem elektrisch geheizten und regulierten Wasserthermostaten. Die Messungen fanden statt nach vorhergehender CO_2-Beladung und Entgasung an der Kieselsäure III, und zwar haben wir zwei Messreihen mit je vier Punkten aufgenommen (Tabelle 11). Man sieht aus Fig. 9, dass die Isothermenpunkte für beide Messreihen auf ein und derselben Geraden liegen, die nicht durch den

Tabelle 11. CO_2 an SiO_2-Gel III bei 75°.

Nr.	P_a	P_2	A_c	A_m	Q_d
			11a		
1	0	40·5	0·47	21·0	11660
2	40·5	117·5	1·15	51·3	8200
3	118	230	2·33	104·0	5620
4	230	359	3·59	160·2	5630
			11b		
5	0	110	1·15	51·3	8300
6	110	172	1·75	78·2	6220
7	172	256	2·58	115·2	5980
8	256	340	3·38	151·0	5810

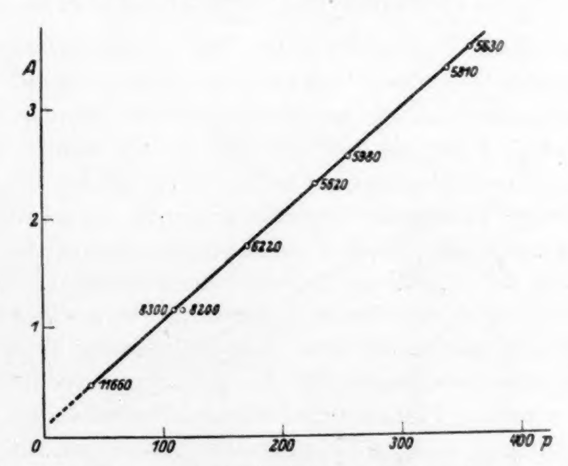


Fig. 9. Isotherme zu den calorimetrischen Messungen der Tabelle 11.

Nullpunkt geht. Die Abweichung der Isothermengeraden vom Nullpunkt lässt schon vermuten, dass wir für die Anfangswerte der differentiellen Adsorptionswärmen die erhöhten Beträge an aktiven Stellen zu erwarten haben. In der Tat finden wir auch für die ersten Werte in beiden Messreihen 11600 bzw. 8300 cal, dann fallen die differentiellen Adsorptionswärmen auf 5800 bzw. 5600 cal ab, um hier offenbar über ein gewisses Druckintervall hin konstant zu bleiben. Aus der Fig. 10 sieht man, dass die Kurve: Adsorptionswärme gegen Belegungsdichte bei etwa 100 Mikromol in die Horizontale übergeht; wir schliessen daraus, dass hier das eigentliche lineare Gebiet der Adsorption mit konstanter Adsorptionswärme beginnt. In diesem Druckgebiet haben wir an der gleichen Probe bei 0° eine Adsorptionswärme

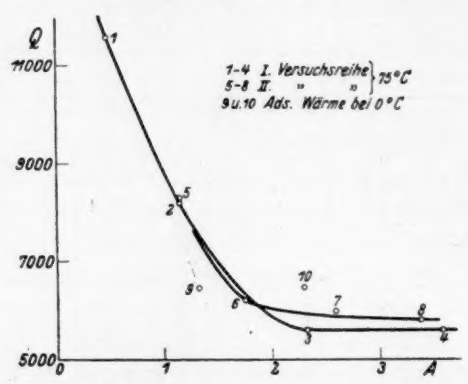


Fig. 10. Adsorptionswärme von CO_2 an Kieselsäuregel bei 75°.

von 6400 cal gemessen (Punkt 9 u. 10). Für die niedrigsten Belegungsdichten möchten wir einen Vergleich der Adsorptionswärme bei 0° und 75° nicht anstellen, da, wie schon ausgeführt worden ist, Kieselsäure, die nicht höher als 300° bis 350° erhitzt worden ist, sich in einem labilen Oberflächenzustand befindet, der sich bei der Adsorption in dem niedrigen Druckgebiet bemerkbar macht. Es scheint so, als ob es hier ein Gebiet gäbe, in dem die Adsorptionswärme bei 75° höher sein kann als bei 0°. Wenn Gebiete verschiedensten Adsorptionspotentials auf einer Oberfläche miteinander vergesellschaftet sind, könnte man sich dies so erklären, dass bei niederer Temperatur bei einer bestimmten Belegungsdichte die Streuung hinsichtlich der Belegung der einzelnen Partien verschiedenen Potentials schon verhältnismässig gross ist, so dass die gemessene Wärme ein Mittelwert ist, während bei höherer Temperatur die Aussonderung der einzelnen

Gebiete verschiedenen Potentials infolge grösserer Beweglichkeit der Gasmoleküle auf der Oberfläche stärker hervortritt. Wir wollen uns bei dem Vergleich der Adsorptionswärmen auf das Gebiet beschränken, in dem die adsorbierte Gasmenge grösser als 100 Mikromol ist. Dort messen wir bei 75° in der ersten Messreihe im Mittel 5625 cal (Versuch Nr. 3 und 4), in der zweiten Messreihe im Mittel 5895 cal (Versuch Nr. 7 und 8). Für höhere Belegungsdichten finden wir also einen Abfall der Adsorptionswärme von 6400—5760 = etwa 700 cal für das Temperaturintervall von 0° bis 75° C.

III. Die Adsorption von Stickstoff an Kieselsäuregel.

Wir haben auch die Adsorption von Stickstoff an Kieselsäuregel untersucht, und zwar unter Verwendung von Proben der beiden Kieselsäuregelsorten II und III. Die Messungen wurden mit dem Glascalorimeter ausgeführt. An der Kieselsäureprobe II war vorher eine Reihe von Messungen mit Kohlensäure gemacht worden, dann wurde 3 Stunden bei 200° entgast und dann die Messreihe der Tabelle 12a mit Stickstoff aufgenommen. Betrachtet man zunächst die Lage der Punkte der Isotherme (Fig. 11), so sieht man, dass sie sich recht gut auf einer

Tabelle 12. Stickstoff an SiO_2-Gel.

Nr.	P_a	P_e	A_e	A_m	Q_d
12a. SiO^2-Gel II.					
1	0	208·8	0·44	19·6	1090
2	208·0	409	0·81	36·2	2970
3	407	596	1·16	51·8	3400
12b. SiO_2-Gel III.					
4	0	175·3	0·44	19·6	1430
5	173	383·5	0·93	14·5	3100
6	0	187·7	0·46	20·5	2900

Fig. 11. N_2-Isothermen zu den kalorimetrischen Messungen der Tabelle 12.

Geraden anordnen, die in nächster Nähe des Nullpunktes ihren Anfang nimmt. In der ersten Messreihe liegt der erste gemessene Wert bei 1090 cal. Es ist zu betonen, dass der erste Wert infolge der Kleinheit der dabei gemessenen Temperatursteigerung etwas unsicher ist, er ist aber sicher kleiner als die darauffolgenden. Diese liegen, differentiell gemessen, in der Nähe von 3000 cal, zeigen also eine noch ausgeprägtere Zunahme mit der Belegungsdichte als beim Argon trotz linearer Adsorptionsisotherme. Bei der zweiten Messreihe haben wir nach Entgasung des kohlensäurebeladenen Kieselsäuregels für Stickstoff einen ersten Wert von 1490 cal gemessen. Auch hier folgt ein Wert mit der weitaus höheren Adsorptionswärme von 3100 cal. Dann wurde wieder entgast und nun neuerdings Stickstoff adsorbiert. Nun wurden 2900 cal für dieselbe Belegungsdichte gefunden. Auch bei dieser Reihe liegen die Punkte gut auf einer Geraden.

IV. Die Adsorption von Äthylen an Kieselsäuregel.

Bei der Untersuchung der Adsorption von Äthylen hat sich besonders Bemerkenswertes nicht ergeben. Tabelle 13 und Fig. 12 zeigen die erhaltenen Ergebnisse für die drei Kieselsäuregele. Man sieht zu-

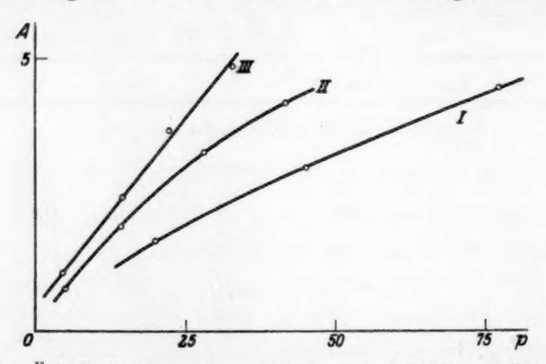


Fig. 12. Äthylenisothermen an Kieselsäuregel I, II und III bei 0°.

nächst, dass die Adsorptionswärmen wieder in der Gegend von 6000 bis 7500 cal liegen, also ungefähr in der gleichen Höhe wie bei CO_2. Die Kieselsäure III zeigt auch hier die höchsten Beträge, die Kieselsäure I die niedrigsten, also das gleiche Verhältnis wie bei CO_2. Bei Kieselsäure III fällt die molare differentielle Adsorptionswärme von 7520 cal bei etwa 49 Mikromol Belegungsdichte bis 6850 cal bei 219 Mikromol Belegungsdichte. Auch die absoluten adsorbierten Gasmengen sind für alle drei Kieselsäuren ungefähr so hoch wie bei CO_2.

Tabelle 13. Äthylen an SiO_2.

Nr.	P_a	P_e	A_c	A_m	Q_d
		13a. SiO_2 I.			
1	0	31·1	1·67	74·6	6630
2	20·7	45·5	3·04	135·9	6020
3	42·2	77·2	4·51	201·5	6040
		13b. SiO_2 II.			
1	0	4·1	0·79	35·3	7200
2	5·2	15·3	1·97	88·0	7070
3	14·3	27·6	3·3	147·0	6900
4	30·2	41·6	4·26	190·0	6740
		13c. SiO_2 III.			
1	0	4·4	1·09	48·7	7520
2	4·5	15·1	2·54	110·7	7280
3	14·5	23·2	3·81	165·2	6870
4	22·2	32·7	5·51	218·8	6850

V. Die Berechnung des Adsorptionsvolumens und der Oberfläche.

Die Beziehung $\ln \frac{A}{P} = \frac{Q}{RT} + \ln O\delta$ liefert uns $\ln O\delta$ und damit bei Verwertung bestimmter Annahmen über die Grösse δ, die Oberfläche des Adsorptionsmittels O. Dabei kann man offenbar so vorgehen, dass man entweder Isothermen bei verschiedenen Temperaturen im linearen Gebiet aufnimmt und in dem $\ln \frac{A}{P} \frac{1}{T}$-Diagramm auf $T = \infty$ extrapoliert, oder dass man bei einer Temperatur die Isotherme aufnimmt und die Adsorptionswärme misst, wodurch die logarithmische Gerade ebenfalls definiert ist. Es ist alsdann der Abschnitt der Geraden im $\ln \frac{A}{P} \frac{1}{T}$-Diagramm auf der X-Achse ein Mass für den $\ln O\delta$. Berechnet man aus den für die Kieselsäure III schon früher angegebenen CO_2-Isothermen die Oberfläche, so kommt man zu einem Wert von $8{\cdot}9 \cdot 10^4$ cm², falls man die Verbindungslinie für die Punkte $T = 273°$ und $T = 348°$ als richtunggebend ansieht. Wir hatten für dieses Stück der Geraden mit dieser Neigung eine Adsorptionswärme von 6218 cal berechnet. Aus den oben angegebenen Gründen entspricht diese Adsorptionswärme nicht genau derjenigen bei 0°, weil die Krümmung der Linie im $\ln \frac{A}{P} \frac{1}{T}$-Diagramm, die in diesem Temperaturintervall schon vorhanden ist, nicht berücksichtigt ist. Wie oben schon erwähnt, haben wir diese Krümmung durch Aufnahme

einer Isothermenschar zwischen $T = 273°$ und $T = 348°$ festgelegt und berechnen im Punkt $T = 273°$ dann für Q 7200 cal und für O $1 \cdot 66 \cdot 10^4$ cm², also einen noch kleineren Wert. Extrapoliert man dagegen die Verbindungslinie von $T = 348°$ und $T = 423°$ auf $T = \infty$, so kommt man auf eine Oberfläche von $30 \cdot 10^4$ cm².

Für Argon ist eine Krümmung der Linie nicht feststellbar und wir berechnen bei der gleichen Kieselsäure für O $110 \cdot 10^4$ cm². Für Stickstoff liegt eine Isothermenschar nicht vor, sondern wir haben nur die Messungen der Adsorptionswärme bei 0° und die dazu gehörige 0°-Isotherme. Da aber diese Isotherme bis zu recht hohem Druck linear verläuft, können wir versuchen, unter Verwendung des gemessenen Q-Wertes von 3000 cal den Wert für $\ln O\delta$ zu berechnen und wir erhalten für O den Wert $48 \cdot 10^4$ cm². Man kann auch versuchen, die Äthylenmessungen für die Kieselsäure III in der gleichen Weise zu verwerten. Das Kurvenstück der Isotherme III (Fig. 12) vom Punkt 1 bis über 3 hinaus zeigt einen recht guten linearen Verlauf, längs dessen wir die Adsorptionswärme mit 7100 cal als konstant annehmen. Der höhere Wert von 7520 cal für die erste Messung ist ja auf den steileren Anstieg aus dem Nullpunkt zurückzuführen. Man berechnet auf diese Weise für O $1 \cdot 7 \cdot 10^4$ cm². Bei allen diesen Berechnungen von O haben wir δ mit $1 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$ cm eingesetzt. Wir haben in der I. Mitteilung gezeigt, dass wir für CO_2 diesen Wert grössenordnungsmässig auch experimentell als richtig nachgewiesen haben. Beschränken wir uns aber auf die Berechnung des Adsorptionsraumes $O\delta$, der gleichbedeutend ist mit dem den adsorbierten Molekülen zur Verfügung stehenden Volumen, so erhalten wir Werte, die aus folgender Tabelle 14 ersichtlich sind.

Tabelle 14.

Nr.[1]		Q	T	$O\delta$	O cm²
1	C_2H_4	7100	273	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 7 \cdot 10^4$
2	CO_2	7200	273	$2 \cdot 49 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 6 \cdot 10^4$
3	CO_2	6218	273	$1 \cdot 35 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 9 \cdot 10^4$
4	CO_2	5300	348	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^4$
5	N_2	3000	273	$7 \cdot 24 \cdot 10^{-3}$	$48 \cdot 10^4$
6	Ar	2500	273	$1 \cdot 74 \cdot 10^{-2}$	$110 \cdot 10^4$

Man sieht, dass eine Zunahme des Adsorptionsraumes mit abnehmender Adsorptionswärme stattfindet, d. h. bei konstanter ad-

[1]) Nr. 2, 3, 4 und 6 sind aus den Isothermen berechnet, Nr. 1 und 5 sind aus der 0°-Isotherme und der calorimetrisch gemessenen Adsorptionswärme berechnet.

sorbierender Fläche wird δ, dem man die Bedeutung einer mittleren Schwingungsweite der adsorbierten Moleküle zuschreiben kann, immer grösser.

Wir sind geneigt zu glauben, dass die letzteren drei höheren Werte für O den wirklichen Verhältnissen am nächsten kommen, und zwar aus folgenden Gründen: Die niederen drei ersten Werte kommen dadurch zustande, dass bei der Extrapolation auf $T = \infty$ die durch den Einfluss des Phasenvolumfaktors entsprechende Krümmung der logarithmischen Kurve nicht berücksichtigt ist. Dieser Einfluss des Phasenvolumfaktors macht sich besonders bemerkbar bei niederen Temperaturen, vorzüglich bei solchen Gasen, die eine sehr hohe Adsorptionswärme besitzen oder die bei den betreffenden Temperaturen als unideal zu betrachten sind. Daher ist der Wert 4 für $O = 30 \cdot 10^4$, der aus den CO_2-Isothermen bei höherer Temperatur gewonnen ist, zweifellos richtiger als die Werte 2 und 3. Er ist aber trotzdem noch zu niedrig, weil der Einfluss der van der Waalsschen Kräfte, die mit dem Phasenvolumfaktor in engem Zusammenhang stehen, bei CO_2 auch bei der Temperatur von 75° C gegenüber der Wärmebewegung noch nicht zu vernachlässigen ist. Von den Werten 5 und 6 kommt dem aus den Argonisothermen berechneten von $110 \cdot 10^4$ cm^2 ein grösseres Gewicht zu, als dem aus den calorimetrischen Messungen nach der vorhin beschriebenen Methode berechneten Wert für Stickstoff von $48 \cdot 10^4$ cm^2.

Zusammenfassung.

1. Argon.

Die Adsorptionswärme von Argon an Kieselsäuregel stimmt mit der aus den Isothermen berechneten bedingt überein. Sie beträgt je nach der Vorbehandlung des Gels 2500 bis 3200 cal. Sie steigt mit fortschreitender Entgasung (Ausspüleffekt). Die Adsorptionswärme nimmt mit wachsender Belegungsdichte zu.

2. Kohlendioxyd.

a) Bei der Adsorption von CO_2 an Kieselsäuregel wurden Isothermen gefunden, die in den niedrigsten Druckgebieten linear verlaufen (Adsorption an glatten Oberflächen), solche, die einen steilen Anfangsanstieg haben (aktive Stellen) und endlich solche, die konvexe Krümmung gegen die Abszissenachse zeigen (kapillare Kondensation). Diese Effekte können sich weitgehend überlagern.

b) Die aus Isothermen an stabilen glatten Oberflächen für $T=273°$ berechnete Adsorptionswärme von CO_2 an Kieselsäuregel beträgt 7200 cal. Dieser Wert wurde experimentell mehrfach festgestellt. Unstabile Gele zeigen bei niederen Drucken stärkste Schwankungen der Adsorptionswärme.

c) Die aus den Isothermen berechnete Differenz der Adsorptionswärme im linearen Gebiet zwischen 0° und 75° beträgt 7200 — 5370 = 1830 cal pro 75°. Die direkte calorimetrische Messung im linearen Gebiet ist wegen der Labilität der Oberfläche nicht möglich. Für höhere Belegungsdichten von 100 bis 200 Mikromol wurden etwa 700 cal pro 75° gefunden.

3. Stickstoff.

Die Adsorptionswärme von Stickstoff an Kieselsäuregel beträgt etwa 3000 cal. Sie erweist sich ebenso wie bei Argon als stark abhängig von der Vorgeschichte des Gels und steigt mit wachsender Belegungsdichte.

4. Äthylen.

Die Adsorptionswärme von Äthylen an Kieselsäuregel ergibt sich bei Extrapolation auf $P=0$ zu 7300 bis 7700 cal.

5. Adsorptionsraum und -oberfläche.

a) Der Adsorptionsraum $O\delta$ erweist sich als eine Funktion der Adsorptionswärme. Er wird mit wachsender Adsorptionswärme kleiner.

b) Die Oberfläche von Kieselsäuregel beträgt etwa $100 \cdot 10^4$ cm^2 pro 1 g. Die Oberfläche eines Adsorptionsmittels wie Kieselsäuregel ist, falls nicht sehr lange und hoch erhitzt worden ist, ein äusserst labiles Gebilde. Die Strukturfeinheiten können mit Hilfe von Adsorptionsmessungen, insbesondere durch die Messung der Wärmetönung, erfasst werden.

Herrn Prof. MARK sind wir für mannigfache Anregung und und Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Zur Theorie der Auflösung der Metalle und metallischer Legierungen.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 29.)

Im nachstehenden sollen einige allgemeinere Ergebnisse, welche aus den im letzten Jahrzehnt im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen folgen, in zusammenfassender Weise dargestellt werden.

1. Methodik.

Die Auflösbarkeit der Metalle und ihrer Legierungen in Wasser und in wässerigen Lösungen spielt heute in der Beurteilung und Verhütung der Erscheinungen der „Korrosion“ eine ausnehmend wichtige Rolle[1]). Trotzdem fehlt noch immer in den meisten Untersuchungen die Einheitlichkeit der Methoden, welche zum Vergleich der erhaltenen Resultate und zu ihrer praktischen Beurteilung und Verwertung unumgänglich notwendig ist. Daher kommt es, dass die Mehrzahl der in der Literatur vorhandenen Untersuchungen dieser Art nur einen qualitativen Charakter trägt.

Am einfachsten lässt sich der Vorgang der Metallauflösung in denjenigen Fällen messend verfolgen, in denen es sich ausschliesslich um Verdrängung des Wasserstoffgases aus der Lösung handelt, ohne dass der Wasserstoff mit dem Lösungsmittel sekundäre Reaktionen eingehen würde. Man ist dann imstande, das Volumen des entwickelten Gases in bestimmten Zeiträumen zu messen. Das auf normale Bedingungen reduzierte Wasserstoffvolumen kann dann als Mass der im gegebenen Zeitraum gelösten Metallmenge gelten.

Da nun in vielen derartigen Fällen die Diffusion des frischen Lösungsmittels zur Metalloberfläche die Geschwindigkeit des Auflösungsvorgangs in entscheidender Weise beeinflusst, so empfiehlt es sich, durch eine gleichmässige Rührung die Diffusion zu regeln. Durch

---

[1]) U. R. Evans, The Corrosion of Metals. II. edition. London 1926. J. A. N. Friend, J. Chem. Soc. London **119**, 932. 1921. J. A. N. Friend und J. H. Dennett, J. Chem. Soc. London **121**, 41. 1922. J. A. N. Friend und R. H. Vallance, J. Chem. Soc. London **121**, 466. 1922. L. Jablonski, Korrosion und Metallschutz **2**, 213. 1926.

Anbringung eines mit Quecksilberverschluss versehenen Rührers lässt sich das in bequemer Weise erreichen[1]).

Für die Beurteilung der Korrosionsfähigkeit des untersuchten Metalls kommen dabei zwei verschiedene Fragen in Betracht: 1. die Lösungsgeschwindigkeit der Oberfläche des Metalls, welche in den allermeisten Fällen bedeutend langsamer angegriffen wird als der Metallkern, und 2. die Lösungsgeschwindigkeit des Metallkerns. Letztere vollzieht sich in den meisten Fällen in geregelter Art, gemäss den Gesetzen der chemischen Kinetik, während der Vorgang der Oberflächenkorrosion viele Unregelmässigkeiten aufweist, welche durch die Verschiedenheit der Struktur der Oberfläche, durch die Art ihrer Vorbehandlung und andere Faktoren bedingt werden[2]).

Nur in denjenigen Fällen, in welchen der Wasserstoff ganz oder teilweise mit dem Lösungsmittel oder mit den darin gelösten Stoffen in Reaktion treten kann, wird man von der bequemen volumetrischen Methode Abstand nehmen müssen. Eine ziemlich genaue Kontrolle dessen, dass der gesamte Wasserstoff als solcher ausgeschieden wird und nicht etwa teilweise zur Reduktion verbraucht wird, hat man in der Wägung der Metallplatte vor und nach dem Versuch und in dem Vergleich der gelösten Metallmenge mit der aus dem entwickelten Gasvolumen berechneten Menge.

Findet eine Reduktion in der Lösung durch den entstehenden Wasserstoff statt, so wird man zur titrimetrischen Bestimmung des Metallgehalts der Lösung greifen müssen, wobei man in den Rechnungen das veränderliche Volumen der Lösung selbstverständlich berücksichtigen muss[3]).

Nicht weniger selbstverständlich ist, dass man der Auflösung eine bestimmte und während des Versuchs konstant zu haltende Ober-

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 692. 1914. **89**, 213. 1915. [2]) M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579, 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 692. 1914. **89**, 213. 1915. [3]) E. Bekier und St. Trzeciak, Roczniki chem. **6**, 487. 1926. M. Centnerszwer und J. Drucker, J. chim. phys. **13**, 162, 196. 1915. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 439, 528. 1915. W. Heller, Roczniki chem. **8**, 445. 1928. H. Heymann, Z. physikal. Chem. **81**, 204. 1913. R. G. van Name und G. Edgar, Z. physikal. Chem. **73**, 97. 1910. R. G. van Name und R. Bosworth, Amer. Journ. Science (4) **29**, 237. 1910. Z. anorgan. Chem. **74**, 1. 1912. R. G. van Name und D. U. Hill, Amer. Journ. Science (4) **42**, 301. 1916. R. G. van Name, Amer. Journ. Science (4) **43**, 449. 1917.

fläche des Metalls aussetzen muss. Diese Forderung wird am besten dann erreicht, wenn man zur Untersuchung kreisrunde Metallscheiben verwendet, deren Ränder und eine Fläche durch eine unlösliche Schicht isoliert sind. Als ein sehr geeignetes Isoliermittel für diesen Zweck erwies sich ein Gemisch aus 70 Teilen reinem Paraffin mit 30 Teilen nicht vulkanisiertem Kautschuk (gewalztem Paragummi, welcher in geschmolzenem Paraffin ziemlich schnell löslich ist).

Aber auch bei Einhaltung einer konstanten Oberfläche wird man nur in seltenen Fällen übereinstimmende Resultate erhalten, weil die Lösungsgeschwindigkeit von der Kristallstruktur der Metallplatte stark abhängt. Es hat sich herausgestellt, dass im allgemeinen kleine Kristalle sich schneller lösen als grosse. Um übereinstimmende Werte zu erhalten, ist es vorteilhaft, das Metall nach dem Umgiessen zu walzen. Dazu kann eine einfache Handwalze dienen, wobei aber darauf zu achten ist, dass die zu untersuchende Metallplatte mindestens auf die Hälfte ihrer Dicke zusammengewalzt wird.

Die Versuche müssen im Thermostaten ausgeführt werden, weil die Lösungsgeschwindigkeit in vielen Fällen exponential mit der Temperatur wächst. Im hiesigen Laboratorium haben sich für diesen Zweck gläserne Kästen von 28 cm Länge, 22 cm Breite und 28 cm Tiefe eingebürgert. Sie werden mit einem elektrischen „Wassersieder" aus Nickel geheizt, welcher durch einen elektrischen Thermoregulator betrieben wird. Der Vorzug derartiger Anordnung besteht in ihrer Durchsichtigkeit.

2. Einheiten.

Aus den erhaltenen Wasserstoffvolumen lässt sich leicht die „mittlere Lösungsgeschwindigkeit" berechnen, worunter die in Kubikzentimeter Gas ausgedrückte, auf 1 cm² zurückgeführte Gasmenge verstanden wird, welche in 1 Minute entwickelt wird. Wir bezeichnen sie mit dem Symbol $\frac{\Delta v}{\Delta t}$. Um Brüche zu vermeiden, wird die erhaltene Zahl noch mit 1000 multipliziert. Teilt man die „mittlere Geschwindigkeit" durch die Konzentration der Säure, so erhält man das „äquivalente Lösungsvermögen" der Säure K_1. Es ist also:

$$K_1 = \frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot \frac{1}{C}.$$

In vielen Fällen gilt nun für die Lösungsgeschwindigkeit eine Gleichung erster Ordnung, welche für diesen Fall einer heterogenen

Reaktion zum erstenmal von J. BOGUSKI vorgeschlagen und bestätigt wurde[1]). Dann gilt die Gleichung:

$$K_1 = \frac{11206 \cdot 2{\cdot}303 \cdot V}{F(t_n - t_0)} \log \frac{11206 \cdot C_0 \cdot V - v_0}{11206 \cdot C_0 \cdot V - v_n}.$$

Es bezeichnen: t_0 die Dauer der Induktionsperiode, v_0 die zur Zeit t_0 entwickelte Gasmenge, v_n die zur Zeit t_n entwickelte Gasmenge, V das Volumen der Lösung, F die Oberfläche der Metallplatte, C_0 die Anfangskonzentration der Säure.

Es ist bemerkenswert, dass die Formel von BOGUSKI auch in denjenigen Fällen anwendbar ist, wenn der Vorgang ein komplizierterer ist und die Konstante K_1 von der Anfangskonzentration abhängt. Das ist leicht einzusehen, denn während eines und desselben Versuchs ist die Konzentration nur wenig veränderlich. In solchen Fällen empfiehlt es sich, die mittlere Geschwindigkeit aus der Konstante K_1 zu berechnen, was auf Grund folgender Formel geschieht:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = K_1 \cdot C_0 .$$

Will man die Geschwindigkeiten der Auflösung anstatt in den praktischen Einheiten (Kubikzentimeter) in Grammäquivalenten ausdrücken, so ist zu berücksichtigen, dass 1 Grammäquivalent eines Metalls 11216 cm³ Wasserstoff verdrängt. Bezeichnet man die durch Äquivalente ausgedrückten Werte durch eingeklammerte Buchstaben, so ist:

$$\left[\frac{\Delta v}{\Delta t}\right] = \frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot \frac{1}{11216},$$

$$[K_1] = K_1 \cdot \frac{1}{11216}.$$

Etwas schneller gelangt man zum Ziel, wenn man die graphische Methode anwendet, welche zuerst von SPRING und AUBEL vorge-

[1]) J. J. BOGUSKI, Kosmos (Lwow) **1**, 528, 575. 1876. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1646. 1876. J. J. BOGUSKI und N. N. KAJANDER, Kosmos (Lwow) **1**, 587. 1876. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 34. 1877. C. DRUCKER, Z. physikal. Chem. **36**, 693. 1901. Z. anorgan. Chem. **29**, 459. 1902. K. JABŁCZYŃSKI, Z. physikal. Chem. **64**, 748. 1908. Rozprawy Akad. Umiejętn. Krakow A 48, 75. 1908. Bull. Acad. Cracovie 1908, 620. K. JABŁCZYŃSKI und ST. JABŁOŃSKI, Z. physikal. Chem. **75**, 503. 1910. Bull. Acad. Cracovie A **1910**, 287. K. JABŁCZYŃSKI und E. HERMANOWICZ, Roczniki chem. **6**, 466. 1926. N. N. KAJANDER, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **13**, 246, 331, 457. 1881. A. A. NOYES und W. R. WHITNEY, Z. physikal. Chem. **23**, 689. 1897.

schlagen wurde[1]). Man zeichnet im Koordinatennetz die Lösungsgeschwindigkeiten als Ordinaten und als Abszissen die zur gegebenen Zeit entwickelten Gesamtvolumen des Wasserstoffs. Man wird dann am Anfang einen aufsteigenden Ast der Geschwindigkeitskurve feststellen, welcher der Dauer der Induktionsperiode entspricht — worauf ein langsamer Abfall der Geschwindigkeit stattfinden wird. Letzterer wird, falls das Gesetz von Boguski gilt, längs einer geraden Linie folgen müssen. Verlängert man diese Gerade bis zur Abszissenachse,

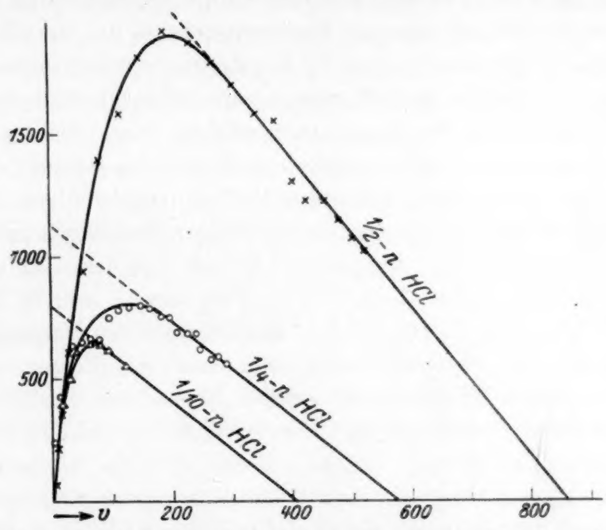


Fig. 1. Geschwindigkeitskurve der Auflösung einer *Zn-Ag*-Legierung in *HCl*. Als Ordinaten sind Lösungsgeschwindigkeiten, als Abszissen die entwickelten Volumen des Wasserstoffs eingetragen.

so wird der Schnittpunkt dem Gesamtvolumen des in der Säure vorhandenen Wasserstoffs entsprechen, denn für $\frac{dv}{dt} = 0$ ist

$$v = 11206 \cdot C_0 \cdot V.$$

Andererseits ergibt der Schnittpunkt der Geschwindigkeitsgeraden nach ihrer Verlängerung bis zur Ordinatenachse die Anfangsgeschwindigkeit der Auflösung in der Säure der gegebenen Konzentration, welche sich unter Ausschluss der Induktionsperiode ergeben würde.

---

[1]) W. Spring und E. van Aubel, Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505. 1887. Z. physikal. Chem. **1**, 465. 1887.

3. Der einfachste Fall.

Die Auflösung eines Metalls in einer Säure lässt sich in folgende drei Teilreaktionen zerlegen[1]):

$$Me \rightarrow Me^{n\cdot} + n\Theta \qquad (1)$$

$$H^{\cdot} + \Theta \rightarrow H \qquad (2)$$

$$2H \rightarrow H_2. \qquad (3)$$

Der einfachste Fall tritt dann ein, wenn alle drei Teilreaktionen sehr rasch verlaufen, so dass wir ihre Geschwindigkeiten als praktisch unmessbar bezeichnen können. Dann entsteht an der Metalloberfläche ein stationärer Zustand, indem in der Zeiteinheit so viel Metallionen entstehen, bzw. so viel Wasserstoffionen verschwinden, als in dieser Zeit von der Oberfläche Metallionen weggeführt, bzw. Wasserstoffionen zugeführt werden. Die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs wird also in diesem Falle einzig durch den Diffusionsvorgang bestimmt.

Dieses Verhalten findet man bei denjenigen Metallen, deren absolute Potentiale negativer sind als —1·55 Volt, also bei den Alkali- und den Erdalkalimetallen. Die Theorie dieses Vorgangs ist von W. Nernst[2]) entwickelt und von E. Brunner[3]) am Beispiel des Magnesiums bestätigt worden. Es erwies sich tatsächlich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschiedenen Säuren nur von ihren Diffusionskoeffizienten sowie von der Dicke der Diffusionsschicht abhängt[4]). Die Auflösung der Metalle, welche unedler sind als Magnesium, verläuft zu stürmisch, um einer zeitlichen Messung zugänglich zu sein, und ist meist mit starker Erwärmung verknüpft.

Andere Beispiele eines Verhaltens, welches in dieselbe Klasse eingereiht werden kann, sind die Auflösung der Metalle in Lösungen von Jod in Kaliumjodid, welche von van Name und Mitarbeitern untersucht wurde[5]) und die gegenseitige Ausfällung der Metalle aus ihren Salz-

[1]) A. Smits, Theorie der Allotropie, S. 159 u. 166. Leipzig 1921. [2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 854. Stuttgart 1926. Z. physikal. Chem. **4**, 129. 1889. **47**, 52. 1904. Z. Elektrochem. **7**, 267. 1900. [3]) E. Brunner, Z. physikal. Chem. **47**, 56. 1904. **51**, 95. 1905. Diss., Göttingen 1905. [4]) M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579, 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. M. Tarle, Diss. Leipzig 1912. [5]) H. Heymann, Z. physikal. Chem. **81**, 204. 1913. R. G. van Name und G. Edgar, Z. physikal. Chem. **73**, 97. 1910. R. G. van Name und R. Bosworth, Amer. Journ. Science (4) **29**, 237. 1910. Z. anorgan. Chem. **74**, 1. 1912. R. G. van Name und D. U. Hill, Amer. Journ. Science (4) **42**, 301. 1916. G. R. van Name, Amer. Journ. Science (4) **43**, 449. 1917.

lösungen[1]). Das sind alles Vorgänge, welche ohne Wasserstoffentwicklung stattfinden. Sie alle folgen der Diffusionstheorie von NERNST.

Welche sind die charakteristischen Kennzeichen solcher Vorgänge, deren Geschwindigkeit einzig durch die Diffusion bestimmt wird? Deren gibt es eine ganze Reihe: 1. Die grosse Geschwindigkeit der chemischen Reaktion selbst, welche in einem Übertritt des festen Stoffs in die flüssige Phase besteht. 2. Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs: letztere ist meist proportional der Rührgeschwindigkeit[2]). 3. Die Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Lösungsgeschwindigkeit, welcher dem Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit gleich sein muss[3]), während derselbe in rein chemischen Vorgängen bedeutend grösser zu sein pflegt (annähernde Verdoppelung für je 10° Temperaturerhöhung). 4. Die Auflösung des Metalls folgt in diesen Fällen dem Gesetz von BOGUSKI, welches im Grunde nichts anderes darstellt, als den Ausdruck der Diffusion, wobei die Konstante K_1 gleich ist:

$$K_1 = \frac{D}{d},$$

wenn D den Diffusionskoeffizienten und d die Dicke der „Diffusionsschicht" bezeichnet. Der ganze Vorgang der Diffusion beschränkt sich

---

[1]) E. BEKIER und ST. TRZECIAK, Roczniki chem. **6**, 487. 1926. M. CENTNERSZWER und J. DRUCKER, J. chim. phys. **13**, 162, 196. 1915. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 439, 528. 1915. A. GAŁECKI, Roczniki chem. **6**, 145. 1926. A. GAŁECKI und T. ORLOWSKI, Roczniki chem. **5**, 459. 1925. A. GAŁECKI und W. KUCZYNSKI, Roczniki chem. **5**, 536. 1925. W. HELLER, Roczniki chem. **8**, 445. 1928.

[2]) L. BRUNER und ST. TOŁŁOCZKO, Z. physikal. Chem. **35**, 283. 1900. Z. anorgan. Chem. **28**, 314. 1901. **35**, 23. 1903. Bull. Acad. Cracovie **1903**, II, 555. **1907**, II, 672. J. chim. phys. **3**, 625. 1905. E. BRUNNER, Z. physikal. Chem. **47**, 56. 1904. **51**, 95. 1905. Diss., Göttingen 1905. M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579, 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. W. HELLER, Roczniki chem. **8**, 445. 1928. K. JABŁCZYŃSKI, W. WIĘCKOWSKI und A. KLEIN, Z. anorgan. Chem. **143**, 343. 1925. A. KLEINÓWNA, Roczniki chem. **5**, 101, 110, 138. 1925.

[3]) E. BRUNNER, Z. physikal. Chem. **47**, 56. 1904. **51**, 95. 1905. Diss., Göttingen 1905. M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579, 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926.

dann auf eine dünne „adhärierende Schicht“, deren Dicke von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist. Im allgemeinen beträgt sie um 0·005 cm [1]).

4. Passivität.

Sehr viele Metalle zeigen bei der Einwirkung der Elektrolyte Verzögerung des Übergangs in den Ionenzustand. Infolgedessen verhalten sie sich so, als wenn sie edler wären, als sie in Wirklichkeit sind. Sie zeigen dann ein positiveres Potential, als ihnen nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe zukommt, lösen sich nur sehr langsam in Säuren, sind oft auch nicht imstande, unedlere Metalle aus Lösungen ihrer Salze zu fällen und verhalten sich im allgemeinen recht träge. Zur Erklärung dieser Verzögerungserscheinungen, welche unter dem Namen der „Passivität“ in der Literatur bekannt sind, hat man mehrere Theorien geschaffen. Es ist jedoch nicht der Zweck dieser Arbeit, auf das „Wesen“ der Passivitätserscheinungen hier näher einzugehen. Auch ist noch keine endgültige Entscheidung zwischen den verschiedenen Passivitätstheorien gefallen [wenngleich in neuester Zeit die älteste Theorie der „Oxydschicht“ Oberhand zu gewinnen scheint [2])]. Nur die allgemeinen Tatsachen sollen hier angeführt werden: 1. Die Passivität erstreckt sich nur auf die oberflächliche Schicht. 2. Der passive Zustand wird durch die Art der Anionen in entscheidender Weise beeinflusst. 3. Durch Oxydationsmittel wird der passive Zustand gefördert, durch Reduktionsmittel abgeschwächt. 4. Der Übergang des Metalls aus dem passiven in den aktiven Zustand findet in stetiger Weise statt [3]).

Charakteristisch für die Passivität bleibt also eine Verringerung der Geschwindigkeit der Bildung der Ionen, welche in gewissen Fällen auf Null sinken kann. Der dabei beobachtete Potentialabfall ist nur eine Folge dieser Verzögerung. Denn durch die Verzögerung in der

---

[1]) L. Brunner und St. Tołłoczko, Z. physikal. Chem. **35**, 283. 1900. Z. anorgan. Chem. **28**, 314. 1901. **35**, 23. 1903. Bull. Acad. Cracovie **1903**, II, 555. 1907, II, 672. J. chim. phys. **3**, 625. 1905. E. Brunner, Z. physikal. Chem. **47**, 56. 1904. **51**, 95. 1905. Diss., Göttingen 1905. M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579. 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. [2]) Von neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand seien erwähnt: J. Hinnueber, Z. Elektrochem. **35**, 95. 1929. B. Strauss und J. Hinnueber, Z. Elektrochem. **34**, 407. 1928. W. J. Müller, Z. Elektrochem. **34**, 850. 1928. **35**, 93. 1929. [3]) M. Centnerszwer und W. Zabłocki, Z. physikal. Chem. **122**, 455. 1926.

Bildung der Kationen wird der Lösungsdruck kleiner, was nach der Formel von NERNST

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

eine Verminderung des Potentialunterschieds nach sich ziehen muss.

Aus demselben Grunde wird man auch bei der Auflösung eines Metalls in einer Säure eine Veredelung des Potentials erwarten können: denn bei einer Verzögerung in der Nachlieferung der Kationen wird der Lösungsdruck des Metalls aus dem erwähnten Grunde vermindert werden. In der Tat sprechen die neuen Beobachtungen dafür. So haben THIEL und ECKELL festgestellt, dass das Zink einen „Differenzeffekt" zeigt, welcher sich darin äussert, dass die Eigenauflösung des Zinks in einer galvanischen Kombination langsamer stattfindet, als wenn das Zink „isoliert" der Auflösung in derselben Säure unterworfen wäre[1]). Und zwar haben die genannten Forscher gefunden, dass dieser „Differenzeffekt" proportional der Stärke des galvanischen Stroms in ihrem Element war. Also weisen auch diese Versuche auf eine Verzögerung in der Nachlieferung der Kationen. Andererseits ist von STRAUMANIS und mir durch direkte Potentialmessungen nachgewiesen worden, dass Zink infolge seiner Eigenauflösung ein edleres Potential annimmt, also passiviert wird[2]).

5. Mechanismus der Metallauflösung.

Es ist nicht als wahrscheinlich zu betrachten, dass Vorgänge, welche nur in einer Aufnahme (oder Abgabe) elektrischer Ladungen beruhen, langsam verlaufen. Man wird daher in denjenigen Fällen, wo Verzögerungen in der Nachlieferung der Ionen eintreten, annehmen, dass sich die Reaktion zwischen Metallatomen und nicht dissoziierten Säuremolekülen (oder zwischen Metallatomen und Anionen der Säure) abspielt, so dass die Bildung der Kationen des Metalls erst sekundär erfolgt. Wir würden z. B. schreiben:

$$Al + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + 3\,H \qquad \text{oder:} \quad \begin{cases} Al + 3\,Cl' \rightarrow AlCl_3 + 3\,\Theta \\ 3\,\Theta + 3\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H \end{cases}$$

---

[1]) A. THIEL und J. ECKELL, Sitzber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**, 109. 1926. Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927. Korrosion und Metallschutz **4**, 121, 169, 177. 1928. Z. physikal. Chem. **132**, 78. 1928. [2]) M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **118**, 415, 438. 1925. **128**, 369. 1927. Acta Univ. Latv. **15**, 361. 1926. M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929.

mit den Folgereaktionen:

$$AlCl_3 \rightarrow Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl'$$

und

$$2\,H \rightarrow H_2.$$

Für eine derartige Annahme, wie paradox sie auch auf den ersten Blick erscheinen mag, spricht der Umstand, dass in dem oben erwähnten Beispiel ein Zusatz der Chlorionen die Geschwindigkeit der Reaktion sehr stark erhöht, während er dieselbe nach der üblichen Auffassung infolge der Zurückdrängung der Dissoziation der Salzsäure erniedrigen müsste (falls die Reaktion zwischen Metallatomen und Wasserstoffionen stattfinden würde).

In einigen Fällen gelang es, nach Überwindung der „Induktionsperiode" den Vorgang der Auflösung so regelmässig zu gestalten, dass man an die Bestimmung der Ordnung der Reaktion schreiten konnte. Es konnte in diesen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass die Reaktion:

Metall + Säure → Metallsalz + Wasserstoffgas

sicherlich komplizierter verläuft, als es bisher gewöhnlich angenommen wurde. So konnte in bezug auf den Auflösungsvorgang des Aluminiums in Säuren von Jabłczyński und Hermanowicz[1]) und gleichzeitig von Zabłocki und mir[2]) nachgewiesen werden, dass dieser Vorgang von der Diffusion unabhängig ist, insofern, als die Rührgeschwindigkeit hier eine nur untergeordnete Rolle spielt. Im Gegenteil beweist der grosse Temperaturkoeffizient, welcher dieser Reaktion eigen ist, ganz deutlich, dass es sich hier um einen ausgesprochen chemischen Prozess handelt.

Die Ordnung der Reaktion liess sich vorläufig in drei Fällen bestimmen, in denen es gelingt, die Induktionsperiode zu überwinden und den regelmässigen Teil des Reaktionsablaufs zu beobachten: beim Aluminium, Cadmium und Zinn. Wahrscheinlich gehört auch die Auflösung des Zinks in Säuren zu derselben Kategorie der chemischen Vorgänge. Jedoch werden hier die rein chemischen Prozesse durch die vorhandenen Beimengungen kompliziert. Infolgedessen erscheint die Induktionsperiode des Zinks ausserordentlich lang, und das Studium der Kinetik der Auflösung erschwert[3]).

---

[1]) K. Jabłczyński und E. Hermanowicz, Roczniki chem. **6**, 466. 1926.

[2]) M. Centnerszwer und W. Zabłocki, Z. physikal. Chem. **122**, 455. 1926.

[3]) Versuche zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Auflösung des reinen, im Vakuum destillierten Zinks sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Die Auflösung des Aluminiums in Salzsäure liess sich als eine Reaktion dritter Ordnung darstellen, deren Konstante nach der Gleichung

$$K_3 = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C^3}$$

berechnet werden konnte [vgl. Tabelle 1[1])].

Tabelle 1. Zusammenstellung der Konstanten der Lösungsgeschwindigkeit des *Al* in *HCl* bei 25° unter Umrührung (100 Umdrehungen in der Minute).

Konzentration der *HCl*	Frühere Versuche			Neue Versuche		
	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	K_1	K_3	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	K_1	K_3
0·5 norm.	14	28	$112 \cdot 10^6$	33	67	$268 \cdot 10^6$
1·0 „	41	41	$41 \cdot 10^6$	233	233	$233 \cdot 10^6$
1·5 „	435	290	$193 \cdot 10^6$	732	488	$217 \cdot 10^6$
2·0 „	1274	637	$159 \cdot 10^6$	1378	689	$172 \cdot 10^6$
2·5 „	—	—	—	2112	845	$130 \cdot 10^6$
3·0 „	2946	982	$109 \cdot 10^6$	2859	953	$106 \cdot 10^6$
4·0 „	5492	1373	$86 \cdot 10^6$	—	—	—

Die neueren Versuche geben ziemlich konstante Werte für K_3. Allerdings nehmen die Konstanten mit steigender Konzentration etwas zu: das kann aber dadurch erklärt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Lösungen so gross wird, dass sich die Diffusion in stärkerem Masse geltend macht. Wir beobachteten dann einen Übergang zu dem im vorigen Abschnitt betrachteten Fall eines reinen Diffusionsvorgangs, für welchen die Grösse K_1 konstant ist[2]).

Bezüglich des Auflösungsvorgangs des Aluminiums in Natronlauge haben schon JABŁCZYŃSKI und HERMANOWICZ festgestellt, dass die Reaktion in diesem Falle nach einer halben Ordnung verläuft[3]): die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional. Wir hatten in unserer I. Mitteilung eine Reaktion

[1]) In der Arbeit von ZABŁOCKI und mir ist die Berechnung unter der Annahme ausgeführt worden, dass die „Konstante der Lösungsgeschwindigkeit proportional der dritten Potenz des nicht gespaltenen Anteils der Salzsäure ist“. Dagegen ist von THIEL und ECKELL eingewendet worden, dass die Resultate keinen „physikochemischen Sinn“ haben. Ich habe daher im folgenden die Konstanten nach den üblichen Regeln der chemischen Kinetik und ohne Rücksicht auf die noch recht unklaren Dissoziationsverhältnisse berechnet. [2]) K. JABŁCZYŃSKI und E. HERMANOWICZ, Roczniki chem. **6**, 466. 1926. [3]) K. JABŁCZYŃSKI und E. HERMANOWICZ, Roczniki chem. **6**, 466. 1926.

erster Ordnung angenommen, von der Annahme ausgehend, dass sie nach folgendem Schema stattfindet[1]):

$$Al + OH' + H_2O = AlO_2 + 3H.$$

Genauere Versuche haben uns jedoch überzeugt, dass die Reaktion tatsächlich sich halbmolekular abspielt. Das Verhalten des Aluminiums in Alkalien wird in einer besonderen Arbeit eingehender berücksichtigt werden.

Messungen der Lösungsgeschwindigkeiten des Cadmiums und des Zinns in Salzsäure ergaben Gleichungen vierter Ordnung. Die Resultate sind in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Temperatur in Grad	Konzentration der HCl	$\frac{dc}{dt} \cdot 10^3$	K_1	K_4
Zusammenstellung der Konstanten der Lösungsgeschwindigkeit des Cd in HCl ohne Umrührung.				
25	6 norm.	10·5	1·75	$8{\cdot}1 \cdot 10^6$
25	8 „	58·2	7·27	$14{\cdot}2 \cdot 10^6$
25	10 „	192·0	19·2	$19{\cdot}2 \cdot 10^6$
25	12 „	312·6	26·0	$15{\cdot}1 \cdot 10^6$
				$14{\cdot}1 \cdot 10^6$
50	6 „	41·4	6·9	$31{\cdot}9 \cdot 10^6$
50	8 „	276	34·5	$67{\cdot}4 \cdot 10^6$
50	10 „	425	42·5	$42{\cdot}5 \cdot 10^6$
				$47{\cdot}3 \cdot 10^6$
Zusammenstellung der Konstanten der Lösungsgeschwindigkeit des Sn in HCl ohne Umrührung.				
25	8 norm.	17·6	2·2	$4{\cdot}3 \cdot 10^6$
25	10 „	42·0	4·2	$4{\cdot}2 \cdot 10^6$
50	6 „	6·1	1·02	$4{\cdot}7 \cdot 10^6$
50	8 „	45·3	5·66	$11{\cdot}0 \cdot 10^6$

Die Kinetik der Reaktion weist also in diesen Fällen auf eine Reaktion vierter Ordnung hin. Wie hat man sich das vorzustellen? Man kann annehmen, dass es zunächst zur Bildung der Anionen komplexer Säuren kommt: H_2CdCl_4 bzw. H_2SnCl_4. Die Hauptreaktion verläuft also nach der Gleichung:

$$Cd + 4\,Cl' \rightarrow CdCl_4'' + 2\,\Theta$$

[1]) M. Centnerszwer und W. Zablocki, Z. physikal. Chem. **122**, 455. 1926.

bzw. $$Sn + 4\,Cl' \rightarrow SnCl_4'' + 2\,\Theta,$$
worauf sich dann die Folgereaktionen anschliessen:
$$2\,\Theta + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,H \rightarrow H_2.$$

Da das Tempo der Gesamtreaktion durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses bestimmt wird, so ist in diesen Fällen die erste Reaktion massgebend.

6. Überspannung.

Dieselbe Verzögerung, welche sich bei der Bildung der Ionen geltend macht und dort die Erscheinungen der Passivität der Metalle hervorruft, kann sich auch bei der Entladung der Ionen geltend machen. Man spricht dann allgemein von einer Überspannung, weil dann zur Entladung des Ions eine grössere Spannung nötig ist, als es dem Potential des gegebenen Ions entspricht[1]).

Wenngleich die Überspannung eine allgemeine Erscheinung bildet, welche bei der Entladung vieler Ionen, sowohl Anionen, wie auch Kationen beobachtet wird, so kommt für die Auflösung der Metalle nur die Überspannung des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen in Betracht. Denn es ist einleuchtend, dass durch die Verzögerung in der Entladung der Wasserstoffionen der Druck, der die Ionen des Wasserstoffs aus der Lösung treibt, verkleinert wird. Nehmen wir also mit NERNST das Normalpotential des Wasserstoffs in normaler Lösung gleich Null an, so ist in der Formel
$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$
p kleiner, als es nach der Theorie sein sollte. Infolgedessen wird das Potential des Wasserstoffs unedler, und zu seiner Abscheidung ist eine Spannung nötig, welche grösser als Null sein muss. Das ist die „Überspannung". Ihr Wert wird um so grösser sein, je kleiner die Geschwindigkeit der Entladung der Wasserstoffionen sein wird.

Wie bei der Bildung der Metallionen, so werden wir auch hier annehmen, dass von den beiden Teilreaktionen
$$H^{\cdot} + \Theta \rightarrow H \qquad (1)$$
und
$$2\,H \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

[1]) E. CASPARI, Z. physikal. Chem. **30**, 89. 1899. A. COEHN, Z. Elektrochem. **29**, 1. 1923. A. COEHN und H. MOSER, WIED. Ann. Phys. **48**, 1005. 1915. E. NEWBERY, J. Chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1359. 1916. **111**, 470. 1917. **121**, 7. 1922. **125**, 511. 1924. A. THIEL und E. BREUNING, Z. anorgan. Chem. **83**, 329. 1914. A. THIEL und W. HAMMERSCHMIDT, Z. anorgan. Chem. **132**, 15. 1923.

die erste, weil sie nur in einer Aufnahme eines Elektrons beruht, sehr schnell verlaufen soll, hingegen die zweite Reaktion eine gewisse Zeit beanspruchen wird, was ja durch die neueren Untersuchungen direkt bewiesen wurde[1]). Durch verschiedene Metalle kann die Reaktion (2) in verschiedenem Masse beschleunigt werden. Es ist weiter einleuchtend, dass die Überspannung um so kleiner sein muss, je grösser der katalytische Einfluss des Metalls auf die Reaktion (2) sein wird. Platiniertes Platin steht in dieser Hinsicht an der Spitze, denn an ihm ist die Überspannung fast gleich Null[2]).

Im Zusammenhang damit stehen die experimentell festgestellten Tatsachen: 1. Die Überspannung hängt in bedeutendem Masse vom Zustand der Oberfläche ab, und zwar ist sie um so kleiner, je kleinkörniger die Oberfläche ist. So wurden an schwammartigen Oberflächen besonders niedrige Werte der Überspannung gemessen. 2. Die Überspannung wird um so grösser gefunden, je grösser die Stromdichte an der Kathode ist[3]). Diese beiden Tatsachen stimmen mit der oben angeführten Annahme überein. Denn durch die Vergrösserung der Oberfläche des Metalls wird die Geschwindigkeit der Reaktion (2) vergrössert und die Überspannung verringert. Durch die Vergrösserung der Stromdichte aber wird die Zahl der H-Ionen, welche in der Zeiteinheit an die Oberfläche herangeführt werden, vergrössert, während die Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch die Grösse der Oberfläche hauptsächlich bestimmt wird, nicht in demselben Masse steigen kann. Es wird also bei kleinen Stromdichten die Spannung proportional der Stromstärke wachsen, während von einer gewissen Stromstärke an die Spannung nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden wird, also bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleiben muss.

In der Anwendung auf die Theorie der Auflösung der Metalle besagt die Überspannung, dass ein gegebenes Metall sich nur in dem Falle in einer Säure von gegebener Konzentration lösen wird, falls sein „wirkliches" Potential grösser ist, als die Überspannung des Wasserstoffs an ihm. Das tritt aber erfahrungsgemäss nur bei den am stärksten positiven Metallen ein, nämlich bei den Alkali- und Erd-

---

[1]) K. T. Bonhoeffer, Z. physikal. Chem. **95**, 472. 1920. **113**, 199. 1924. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1162. 1915. [2]) A. Thiel und E. Breuning, Z. anorgan. Chem. **83**, 329. 1914. A. Thiel und W. Hammerschmidt, Z. anorgan. Chem. **132**, 15. 1923. [3]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Chem. **118**, 415, 438. 1925. **128**, 369. 1927. Acta Univ. Latv. **15**, 361. 1926.

Tabelle 3. **Zusammenstellung der „wirklichen Spannungen" der Metalle in normalen Säuren und der Überspannungen des Wasserstoffs**[1]).

Metall	Wirkliche Spannung des Metalls in Volt	Überspannung π_x in Volt
Zn	— 0·66	0·70
Cd	— 0·41	0·50
Fe	— 0·19	0·24
Sn	— 0·17	0·44

alkalimetallen, einschliesslich Magnesium. Zink, Eisen, Cadmium und alle anderen Metalle, deren Potentiale edler sind, als das Potential des Zinks, dürfen sich in normalen starken Säuren nicht lösen, weil an ihnen das Potential des Metalls kleiner ist als die Überspannung des Wasserstoffs (π_x), wie vorstehende Zusammenstellung (Tabelle 3) zeigt.

Die hier angeführten Überspannungen, welche der Arbeit von NEWBERY[2]) entnommen sind, beziehen sich auf glatte Oberflächen. Rauht man aber die Oberfläche des Zinks auf, sei es mechanisch (durch Abschmirgelung) oder chemisch (durch Ätzung), so wird die Überspannung erniedrigt, und man beobachtet eine messbare Geschwindigkeit der Auflösung. Auf diese Art kann man Metalle durch mechanische oder chemische Bearbeitung ihrer Oberfläche „aktivieren".

7. Induktionsperiode.

Eine derartige „Selbstaktivierung" tritt nun bei der Auflösung eines reinen Metalls in einer Säure ein. Die Überspannung wird infolge des fortschreitenden Angriffs der Oberfläche stets erniedrigt, und die Lösungsgeschwindigkeit steigt an. Dieses Stadium des Auflösungsprozesses bezeichnen wir als die „Induktionsperiode". Nach einiger Zeit (nachdem die äussere inaktive Schicht vollständig weggelöst wurde) erreicht die Überspannung ihren kleinsten Wert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt dann eine kurze Zeit konstant und nimmt dann langsam infolge fortschreitender Erschöpfung der Säure ab. In diesem Stadium des Lösungsprozesses läuft die Reaktion ge-

[1]) M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **118**, 415, 438. 1925. **128**, 369. 1927. Acta Univ. Latv. **15**, 361. 1926. M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929. [2]) E. NEWBERY, J. Chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1359. 1916. **111**, 470. 1917. **121**, 7. 1922. **125**, 511. 1924.

mäss den bekannten Gesetzen der chemischen Kinetik ab. Das ist der allgemeine Verlauf der Auflösung der Metalle, wie wir ihn an mehreren Beispielen kennen gelernt haben[1]).

Hand in Hand mit der Erniedrigung der Überspannung kann auch eine Erhöhung des Potentials des sich lösenden Metalls stattfinden, durch eine teilweise Aufhebung seiner Passivität. Dieser Fall wird am Aluminium beobachtet. Thiel und Eckell haben gefunden, dass das Aluminium einen negativen „Differenzeffekt" zeigt insofern, als seine Selbstauflösung durch anodische Polarisation in einer galvanischen Kombination verstärkt wird[2]). Auch von uns ist die Beobachtung gemacht worden, dass Aluminium, welches in verdünnter Salzsäure sich ganz passiv verhält, durch Berührung mit einem Platindraht dauernd aktiviert wird. In solchen Fällen können wir von einer Aufhebung der Passivität als einer Folge des Lösungsprozesses sprechen[3]).

8. Lokalelemente.

Ein besonderer Fall tritt dann ein, wenn das Metall Beimengungen enthält, deren Überspannung kleiner ist, als die Überspannung am Metall selbst. Dann wird der Wasserstoff an den durch die Auflösung entblössten Teilchen der vorhandenen Beimengung zur Ausscheidung gelangen und dort seine positive Ladung abgeben, während die Auflösung der Metallteilchen mit einer Aufnahme positiver Ladungen verbunden sein wird. Dadurch entsteht eine Reihe winziger galvanischer Elemente. de la Rive, welcher als erster die Rolle der Beimengungen bei der Lösung der Metalle betont hatte, nannte sie „Lokalelemente"[4]). Die Rolle der Überspannung bei diesen Erscheinungen ist aber erst später von Ericson-Aurén und Palmaer erkannt worden[5]). Da die technischen Metalle stets Bei-

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 692. 1914. **89**, 213. 1915. M. Centnerszwer und W. Zablocki, Z. physikal. Chem. **122**, 455. 1926. [2]) A. Thiel und J. Eckell, Sitzber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**, 109. 1926. Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927. Korrosion und Metallschutz **4**, 121, 169, 177. 1928. Z. physikal. Chem. **132**, 78. 1928. [3]) M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579, 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. [4]) A. de la Rive, Ann. Chim. Phys. **43**, 425. 1830. [5]) W. Spring und E. van Aubel, Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505. 1887. Z. physikal. Chem. **1**, 465. 1887. T. Ericson-Aurén, Z. anorgan. Chem. **18**, 83. 1898. **27**, 209. 1901. T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Z. physikal. Chem. **39**, 1. 1902. **45**, 182. 1903. **56**, 689. 1906. W. Palmaer, Korrosion und Metallschutz **2**, 3, 33, 57. 1926.

mengungen enthalten, zum Teil sogar spezielle Zusätze erhalten, so ist das Studium der Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen von einer grossen praktischen Bedeutung. Demgegenüber muss es auffallend erscheinen, dass das Verhalten eines einzelnen Lokalelements bis in die letzte Zeit nicht genau untersucht worden ist. Darauf gerichtete Versuche sind erst im Jahre 1927 von THIEL und ECKELL einerseits und andererseits von STRAUMANIS und mir ausgeführt worden[1]).

Von den allgemeinen Ergebnissen unserer Arbeit wollen wir nur folgende hier in Erinnerung bringen: 1. Das Potential eines Metalls in Säure wird infolge seiner Auflösung positiver (edler); es wächst stetig mit der Stromstärke im Lokalelement und strebt einem Grenzwert zu, welcher von der Natur des Anions der Säure abhängt. 2. Die Lösungsgeschwindigkeit des Metalls im Lokalelement ist — unter sonst gleichen Umständen — proportional der Leitfähigkeit der Säure und von der Rührgeschwindigkeit nur sehr wenig abhängig. 3. Der Logarithmus der Stromstärke des Lokalelements nimmt proportional der Zeit ab, was in Übereinstimmung mit dem Gesetz von BOGUSKI steht; bei Temperaturerhöhung wächst er proportional der Temperatur; der Zuwachs ist gleich dem Temperaturkoeffizienten der spezifischen Leitfähigkeit der Säure. 4. Die Lösungsgeschwindigkeit eines gegebenen Metalls ist der Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode antibat, was der Forderung der Theorie von ERICSON-AURÉN und PALMAER entspricht.

Es liegt nahe, diese Ergebnisse an den Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen zu prüfen.

9. Auflösung der Legierungen.

Setzen wir eine Legierung, welche aus einem unedleren und einem edleren Metall besteht, der Wirkung einer Säure aus, so wird in den meisten Fällen das erstere in Lösung gehen, während das zweite auf der Oberfläche als ein mehr oder weniger feinkörniger Niederschlag zurückbleiben wird. Dieses Verhalten findet man allgemein, unab-

[1]) A. THIEL und J. ECKELL, Sitzber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**, 109. 1926. Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927. Korrosion und Metallschutz 4, 121, 169, 177. 1928. Z. physikal. Chem. **132**, 78. 1928. M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **118**, 415, 438. 1925. **128**, 369. 1927. Acta Univ. Latv. **15**, 361. 1926. M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929.

hängig davon, ob die beiden Komponenten ein Gemisch, eine feste Lösung oder sogar eine Verbindung miteinander bilden.

In dem Masse nun, wie das unendlere Metall extrahiert wird, wächst die Schicht des Niederschlags und gleichzeitig auch die Zahl der „Lokalelemente". Da nun die Lösungsgeschwindigkeit der Summe der Stromstärken aller Lokalelemente proportional sein soll, so wird sie mit der Zeit wachsen. Wir erhalten also auch in diesem Falle eine Induktionsperiode, deren Ursprung jedoch in der stetigen Vermehrung des Kathodenniederschlags zu suchen ist. Ein Maximum der Lösungsgeschwindigkeit wird dann eintreten, wenn die Kathodenschicht so dicht geworden ist, dass sie eine zusammenhängende, metallisch leitende Fläche bildet, deren Wachstum nur noch in der zur Oberfläche des Metalls senkrechten Richtung weiter stattfinden kann. Dann ist die Induktion überwunden und die Auflösung findet weiter unter sonst gleichbleibenden Bedingungen statt[1]).

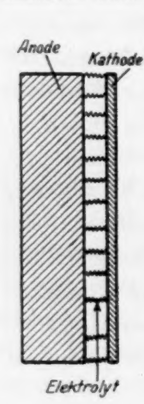


Fig. 2.

Man kann dann den Niederschlag als eine zusammenhängende Kathode betrachten, welche sich in einem geringen Abstand gegenüber der als Anode betrachteten Platte der Metallegierung befindet (vgl. Fig. 2). Die für das „Lokalelement" im vorigen Abschnitt festgestellten Beziehungen müssen also für diesen Fall der Auflösung einer Legierung gelten.

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, dass die Stromstärke im Lokalelement nach dem logarithmischen Gesetz abfällt, in Übereinstimmung mit dem Boguskischen Gesetz. Die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen folgt auch einigermassen diesem Gesetz, indem sie proportional der Konzentration der Säure bleibt:

$$\frac{dv}{dt} = K_1 \cdot C.$$

[1]) M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **92**, 563. 1918. **131**, 214. 1928. (A) **137**, 352. 1928. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 537, 1064. 1915. **48**, 470. 1916. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 579. 1065. 1923. Acta Univ. Latv. **6**, 239. 1923. Roczniki chem. **6**, 383. 1926. M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. **87**, 692. 1914. **89**, 213. 1915. T. Ericson-Aurén, Z. anorgan. Chem. **18**, 83. 1898. **27**, 209. 1901. T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Z. physikal. Chem. **39**, 1. 1902. **45**, 182. 1903. **56**, 689. 1906. W. Spring und E. van Aubel, Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505. 1887. Z. physikal. Chem. **1**, 465. 1887. R. Vondraček und J. Izak-Križko, Rec. Trav. chim. Pays-Bas (4) **44**, 376. 1925.

Als Beispiel führe ich einige Resultate über die Auflösung der Zink-Silberlegierungen an, welche in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium von Fräulein KODES erhalten wurden.

In anderen Fällen beobachteten wir ein ständiges Fallen der Konstanten, nachdem die Induktionsperiode beendet war. Der Grund ist darin zu suchen, dass infolge der Zunahme der Dicke der niedergeschlagenen Schicht die Diffusion frischer Säure zur Metalloberfläche verlangsamt wird, was eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben muss.

Weiter konnte bei der Untersuchung der Auflösung einiger Zink-Kupferlegierungen festgestellt werden: dass die Umrührung des Elektrolyts keinen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit ausübt, was mit dem Verhalten der Lokalelemente der Umrührung gegenüber übereinstimmt[1]).

Tabelle 4. Auflösung einer *Zn-Ag*-Legierung mit 0·4% *Ag* in 0·5 norm. *HCl* unter Rührung. Temperatur 25°. Volumen der Säure 200 cm³. Umdrehungszahl des Rührers 130 in der Minute. $D = 1{\cdot}65$ cm. $F = 2{\cdot}138$ cm².

Zeit in Minuten	Volumen des Wasserstoffs v	Mittlere Geschwindigkeit $\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	$K_1 = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{C}$
10	26·7	1249	—
20	51·7	1169	—
30	82·2	1426	—
40	116·4	1600	—
50	154·8	1796	—
60	193·4	1805	4278
70	231·4	1777	4332
80	269·4	1777	4417
90	304·7	1651	4421
100	337·9	1553	4408
110	369·6	1483	4396
120	399·7	1408	4380
130	428·2	1333	4361
140	454·6	1235	4330
150	480·6	1216	4314
			4364

Weil bekanntlich bei der Verdünnung der Elektrolyte die äquivalente Leitfähigkeit wächst, so ist — wiederum nach der Analogie

[1]) M. CENTNERSZWER und IS. SACHS, Z. physikal. Chem. 87, 692. 1914. 89, 213. 1915.

mit dem Verhalten des Lokalelements — zu erwarten, dass auch das „äquivalente Lösungsvermögen" der Säure (d. h. die Lösungskonstante K_1) mit fortschreitender Verdünnung wachsen wird. Das trifft auch tatsächlich in vielen Fällen zu, wie einige Zahlen der Tabelle 5 zeigen.

Tabelle 5. Lösungskonstanten einiger Legierungen in HCl und H_2SO_4 verschiedener Konzentration bei 25°.

Legierung	Säure	K_1	Legierung	Säure	K_1
Zn — 4·47% Cu	$^1/_1$ norm. HCl	1165	Zn — 0·5% Ni	$^1/_2$ norm. H_2SO_4	3270
Zn — 4·47% Cu	$^2/_1$ „ HCl	710	Zn — 0·5% Ni	$^1/_1$ „ H_2SO_4	3982
Zn — 0·05% Ni	$^1/_8$ „ HCl	4820	Zn — 0·1% Pt	$^1/_2$ „ HCl	4900
Zn — 0·05% Ni	$^1/_4$ „ HCl	3842	Zn — 0·1% Pt	$^1/_1$ „ HCl	6940
Zn — 0·05% Ni	$^1/_2$ „ HCl	4610	Zn — 0·1% Pt	$^1/_1$ „ H_2SO_4	3975
Zn — 0·05% Ni	$^1/_1$ „ HCl	5665			
Zn — 0·5% Ni	$^1/_2$ „ HCl	3433	Zn — 0·4% Ag	$^1/_{20}$ „ HCl	9826
Zn — 0·5% Ni	$^1/_1$ „ HCl	6760	Zn — 0·4% Ag	$^1/_{10}$ „ HCl	9507
			Zn — 0·4% Ag	$^1/_4$ „ HCl	4345
			Zn — 0·4% Ag	$^1/_2$ „ HCl	4504

Allerdings sind in der erwähnten Tabelle auch viele Beispiele dafür vorhanden, dass die Lösungskonstante bei fortschreitender Verdünnung der Säure kleiner wird. Es scheinen hier also die Verhältnisse etwas verwickelter zu sein. Überhaupt muss erwähnt werden, dass die Genauigkeit der Lösungsversuche an Legierungen stark durch die Induktionsperiode beeinträchtigt wird, welche in den meisten Fällen ausserordentlich lang ist. Daher müssen diese Versuche noch in systematischer Art wiederholt werden. Dasselbe bezieht sich auch auf den Einfluss des Rührens und den Einfluss der Temperatur. Dahinzielende Versuche sind eben im hiesigen Laboratorium im Gange.

Merkwürdig und bisher nicht erklärt ist die Tatsache, dass einige Metalle, deren Überspannung kleiner ist, als diejenige des Zinks trotzdem die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks bedeutend erniedrigen, wenn sie zum letzteren zugesetzt werden. Wir haben gefunden, dass Zusätze von Blei, Cadmium und Aluminium die Auflösung des Zinks herabsetzen, trotzdem die Überspannung sowohl am Blei wie am Aluminium und Cadmium kleiner ist als am Zink. Die „nichtrostenden Legierungen" scheinen zu derselben Kategorie zu gehören.

10. Katalytischer Einfluss gefällter Niederschläge.

Die Erfahrung zeigt, dass dieselben Erscheinungen, welche bei der Auflösung der Legierungen auftreten, auch dann sich geltend machen, wenn ein Metall von kleinerer Überspannung auf der Oberfläche des sich lösenden Metalls (z. B. des Zinks) aus der Lösung niedergeschlagen wird. Auch dann bilden sich auf der Metalloberfläche „Lokalelemente", und der Lösungsprozess gewinnt einen elektrolytischen Charakter. Die für das „Lokalelement" festgestellten Gesetze müssen also auch auf diesen Fall Anwendung finden.

Die Versuche haben gezeigt, dass schon die geringsten Mengen solcher Niederschläge genügen, um eine merkbare Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit hervorzurufen. Es genügt z. B. eine Schicht von 10^{-6} Grammatom Platin auf 1 cm^2 Cadmium niederzuschlagen (was einer Schichtdicke von $9{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ cm entspricht), um eine messbare Auflösung des letzteren zu bewirken[1]).

Bringt man ein lösliches Metall in eine Säure, welcher ein Salz zugefügt worden ist, dessen Kation auf der Oberfläche des ersteren metallisch niedergeschlagen wird, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei der Auflösung einer Legierung. Zunächst findet eine stetige Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit des Metalls statt, weil die Zahl der Kathodenteilchen durch die fortschreitende Fällung des zweiten Metalls stetig vergrössert wird. Das ist die uns schon bekannte „Induktionsperiode", deren Ende dann eintreten wird, wenn die ganze Metalloberfläche mit einer zusammenhängenden Schicht des Niederschlags bedeckt ist, so dass sie eine Kathode bildet, an welcher dann eine kontinuierliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Von diesem Zeitpunkt an nimmt die Geschwindigkeit proportional der Konzentrationsabnahme der Säure ab (Diffusionsgesetz). Allerdings lässt sich auch hier mit der Zeit ein „Gang" der Konstanten bemerken, welcher dadurch hervorgerufen wird, dass die Dicke des Niederschlags allmählich zunimmt und daher die Diffusion verzögert wird. Infolgedessen nimmt die Konstante ab[2]).

Was nun die Abhängigkeit der Konstante von der Anfangskonzentration der Säure anbetrifft, so hat STRAUMANIS festgestellt, dass die

---

[1]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929. [2]) M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **118**, 415, 438. 1925. **128**, 369. 1927. Acta Univ. Latv. **15**, 361. 1926. M. STRAUMANIS, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929.

Konstante der Auflösung mit der Verdünnung zunimmt, wie die Zusammenstellung (Tabelle 6) zeigt[1]).

Tabelle 6. **Abhängigkeit der Lösungskonstante des *Zn* in Gegenwart des *Ni* von der Konzentration der Schwefelsäure.**

Konzentration des *Ni* in der Lösung in Mol pro cm² der Oberfläche	Konzentration der H_2SO_4 in Lösung	Induktionsperiode in Minuten	Lösungskonstante K_1 (Mittel)
$4 \cdot 10^{-5}$	2 norm.	—	1199
$4 \cdot 10^{-5}$	1 „	260	1157
$4 \cdot 10^{-5}$	1/2 „	340	1621
$4 \cdot 10^{-5}$	1/4 „	430	1986
$4 \cdot 10^{-5}$	1/8 „	540	1600

Allerdings scheint aus den Zahlen hervorzugehen, dass auch in diesem Falle ein Maximum sich geltend macht, wie wir ein solches bei der Auflösung der Legierungen im vorigen Abschnitt feststellen konnten.

Untersucht man die Reaktion zwischen Metall und Säure bei steigender Konzentration des Katalysators, so beobachtet man ein Wachsen der Lösungsgeschwindigkeit, welche einer deutlichen Grenze zustrebt. Das geht aus Tabelle 7 deutlich hervor, welche den Messungen von Straumanis entnommen ist[2]).

Tabelle 7. **Abhängigkeit der Lösungskonstante des *Zn* von der Dicke des *Ni*-Niederschlags.**

Konzentration der H_2SO_4 in Lösung	Konzentration der *Ni*-Ionen in der Lösung *g*-Atom/cm²	Dicke der *Ni*-Schicht in Zentimeter	Induktionsperiode in Minuten	Lösungskonstante K_1 (Mittel)
1/2 norm.	10^{-6}	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-7}$	1700	520
1/2 „	$3 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}39 \cdot 10^{-7}$	1060	571
1/2 „	$6 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}78 \cdot 10^{-7}$	970	688
1/2 „	$8 \cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$	920	743
1/2 „	10^{-5}	$11{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$	720	976
1/2 „	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$28{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	330	1544
1/2 „	$5 \cdot 10^{-5}$	$56{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	240	1975
1/2 „	10^{-4}	$113 \cdot 10^{-7}$	190	2319
1/2 „	$2 \cdot 10^{-4}$	$226 \cdot 10^{-7}$	135	2700
1/2 „	$3 \cdot 10^{-4}$	$339 \cdot 10^{-7}$	80	2744
1/2 „	$6 \cdot 10^{-4}$	$678 \cdot 10^{-7}$	75	2897

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929. [2]) M. Straumanis, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1928. Acta Univ. Latv. **20**, 325. 1929.

Die Existenz eines Grenzwertes der Lösungsgeschwindigkeit bestätigt die Annahme, dass der Niederschlag, wenn er eine Dicke von etwa 700 $\mu\mu$ erreicht, eine zusammenhängende Schicht bildet, welche sich wie eine Kathode verhält. Im Einklang mit dem Verhalten des „Lokalelements“ wurde auch bei der Untersuchung der gefällten Metallniederschläge gefunden, dass die Rührgeschwindigkeit nur geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses ausübt. Ein starker Unterschied stellt sich aber ein, wenn man die Reihenfolge der „katalytischen“ Wirkung einiger Metalle auf die Auflösung von *Zn*, *Cd* und anderen mit der Reihenfolge ihrer Überspannungen vergleicht. Besondere Abweichungen treten bei den Edelmetallen, wie Gold und Silber ein, welche die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks nur wenig beschleunigen, ungeachtet dessen, dass ihre Überspannungen sehr gering sind. Augenscheinlich treten hier Komplikationen ein, welche zum Teil in der Unbestimmtheit der Überspannungen, in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Metalloberfläche, von der Stromdichte und von ihren katalytischen Eigenschaften[1]) begründet sein können.[2])

Sieht man von diesen letzten Abweichungen ab, zu deren Klärung vielleicht noch weitere Untersuchungen der Überspannungen beitragen werden, so wird man allgemein sagen können, dass die am „Lokalelement“ festgestellten Tatsachen und Gesetze sowohl für Legierungen, wie auch für künstlich erzeugte Metallniederschläge gelten[3]).

11. Zusammenfassung.

Es ist hier versucht worden, die bei der Auflösung der Metalle stattfindenden Erscheinungen übersichtlich zu ordnen und sie vom einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten, wobei die im hiesigen Laboratorium festgestellten Tatsachen und Gesetzmässigkeiten als Grundlage dienen sollten. Es ist dargelegt worden, dass alle beobachteten Erscheinungen als Geschwindigkeitsphänomene aufgefasst

---

[1]) Thiel und Eckell sprechen neuerdings von einer „Vergiftung“ des Metalls.

[2]) A. Thiel und J. Eckell, Sitzber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**, 109. 1926. Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927. Korrosion und Metallschutz **4**, 121, 169, 177. 1928. Z. physikal. Chem. **132**, 78. 1928.

[3]) Wenn Thiel und Eckell meinen, dass die Verhältnisse im Lokalelement übersichtlicher liegen, als bei Legierungen und Niederschlägen, so wird man ihnen darin beipflichten. Ihre prinzipiellen „Bedenken“ gegen die experimentelle Untersuchung dieser für die Theorie und Praxis gleich wichtigen Erscheinungen wird man aber ablehnen müssen.

werden können, welche 1. durch den Verlauf chemischer Teilvorgänge, 2. durch Diffusion und 3. durch elektrische Ströme in den sogenannten Lokalelementen bedingt werden.

Von diesem Gesichtspunkt konnte man einen deutlichen Zusammenhang zwischen Passivität und Überspannung finden. Es konnte weiter gezeigt werden, unter welchen Umständen die Lösungsphänomene als reine Diffusionsvorgänge aufgefasst werden können und in welcher Art sich der Einfluss metallischer Beimengungen äussern kann.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.
